

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 6 月 1 1 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 7 4 7 8 8

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 7 4 7 8 8

出 願 人

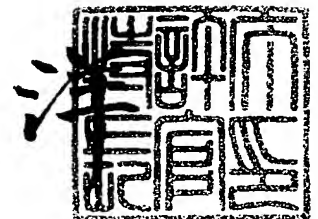
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2 0 0 5 年 8 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



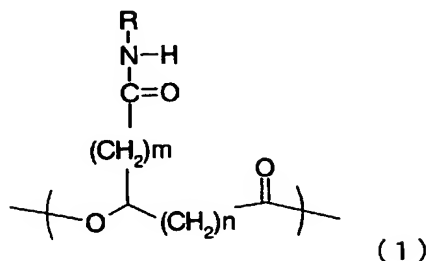
BEST AVAILABLE COPY

【書類名】	特許願
【整理番号】	0003895-01
【提出日】	平成16年 6月11日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C12N 9/24
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キヤノン株式会社内 見目 敬
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キヤノン株式会社内 福井 樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キヤノン株式会社内 三原 知恵子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キヤノン株式会社内 草刈 亜子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名】	キヤノン株式会社内 矢野 哲哉
【特許出願人】	
【識別番号】	000001007
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100123788
【弁理士】	
【氏名又は名称】	宮崎 昭夫
【電話番号】	03-3585-1882
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106297
【弁理士】	
【氏名又は名称】	伊藤 克博
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石橋 政幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	201087
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

## 【請求項 1】

化学式 (1) で示すユニットを分子中に 1 ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

## 【化 1】

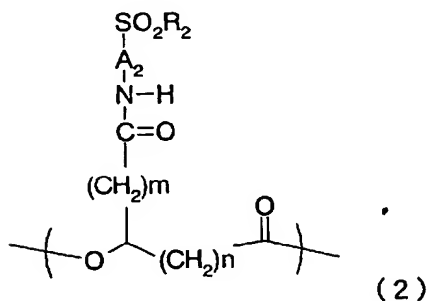


(式中、R は  $-\text{A}_1-\text{SO}_2\text{R}_1$  を表す。R<sub>1</sub> は OH、ハロゲン原子、ONa、OK または OR<sub>1a</sub> である。R<sub>1a</sub> 及び A<sub>1</sub> はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。また、n は、0～4 から選ばれた整数であり、n が 0、2、3、4 から選ばれた整数である場合、m は 0～8 から選ばれた整数であり、n が、1 である場合、m は 0 である。複数のユニットが存在する場合、R、R<sub>1</sub>、R<sub>1a</sub>、A<sub>1</sub>、m 及び n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

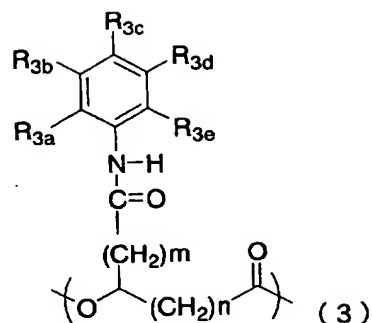
## 【請求項 2】

化学式 (1) のユニットとして化学式 (2)、化学式 (3)、化学式 (4A) または (4B) で示すユニットを分子中に 1 ユニット以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリヒドロキシアルカノエート。

## 【化 2】

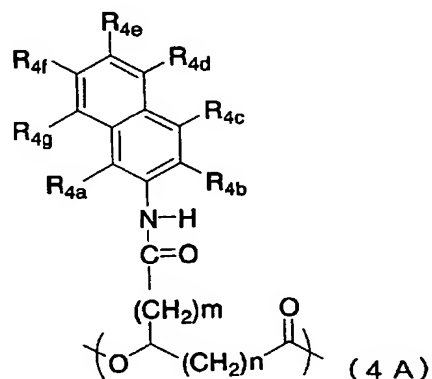


(式中、R<sub>2</sub> は OH、ハロゲン原子、ONa、OK または OR<sub>2a</sub> である。R<sub>2a</sub> は直鎖状または分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキル基、あるいは、置換または未置換のフェニル基である。A<sub>2</sub> は直鎖状または分岐状の炭素数 1 から 8 のアルキレン基を表す。また、n は、0～4 から選ばれた整数であり、n が 0、2、3、4 から選ばれた整数である場合、m は 0～8 から選ばれた整数であり、n が、1 である場合、m は 0 である。複数のユニットが存在する場合、A<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>2a</sub>、m 及び n は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)



(式中、 $R_{3a}$ 、 $R_{3b}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{3d}$ 及び $R_{3e}$ は、それぞれ独立して、 $SO_2 R_{3f}$  ( $R_{3f}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{3f1}$ である。 $(R_{3f1}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 $NH_2$ 基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{3g}$  ( $R_{3g}$ はH原子、Na原子、K原子のいずれかを表す。)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基を表し(Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つは $SO_2 R_{3f}$ である。また、 $n$ は、0~4から選ばれた整数であり、 $n$ が0、2、3、4から選ばれた整数である場合、 $m$ は0~8から選ばれた整数であり、 $n$ が1である場合、 $m$ は0である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{3a}$ 、 $R_{3b}$ 、 $R_{3c}$ 、 $R_{3d}$ 、 $R_{3e}$ 、 $R_{3f}$ 、 $R_{3f1}$ 、 $R_{3g}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

#### 【化4】

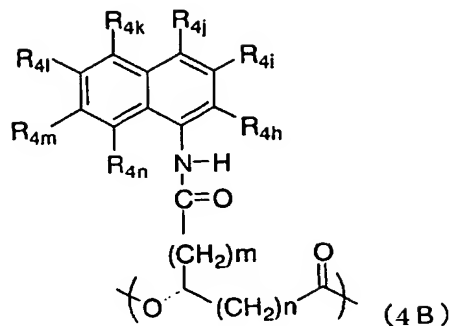


(式中、 $R_{4a}$ 、 $R_{4b}$ 、 $R_{4c}$ 、 $R_{4d}$ 、 $R_{4e}$ 、 $R_{4f}$ 及び $R_{4g}$ はそれぞれ独立して、 $SO_2 R_{40}$  ( $R_{40}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{401}$ である。 $(R_{401}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、 $NH_2$ 基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{4p}$  ( $R_{4p}$ : H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基を表し(Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つは $SO_2 R_{40}$ である。また、 $n$ は、0~4から選ばれた整数であり、 $n$ が0、2、3、4から選ばれた整数である場合、 $m$ は0~8から選ばれた整数であり、 $n$ が1である場合、 $m$ は0である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{4a}$ 、 $R_{4b}$ 、 $R_{4c}$ 、 $R_{4d}$ 、 $R_{4e}$ 、 $R_{4f}$ 、 $R_{4g}$ 、 $R_{40}$



、 $R_{401}$ 、 $R_{4p}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【化5】

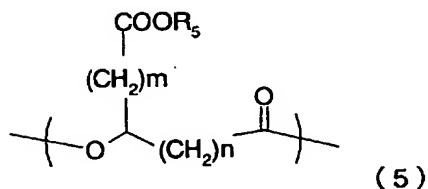


(式中、 $R_{4h}$ 、 $R_{4i}$ 、 $R_{4j}$ 、 $R_{4k}$ 、 $R_{4l}$ 、 $R_{4m}$ 及び $R_{4n}$ はそれぞれ独立して、 $SO_2R_{40}$  ( $R_{40}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{401}$ である。(  $R_{401}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、OH基、 $NH_2$ 基、 $NO_2$ 基、 $COOR_{4p}$  ( $R_{4p}$ : H原子、Na原子、K原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPPh基、 $CF_3$ 基、 $C_2F_5$ 基または $C_3F_7$ 基を表し (Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも一つは $SO_2R_{40}$ である。また、 $n$ は、0～4から選ばれた整数であり、 $n$ が0、2、3、4から選ばれた整数である場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ が、1である場合、 $m$ は0である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{4h}$ 、 $R_{4i}$ 、 $R_{4j}$ 、 $R_{4k}$ 、 $R_{4l}$ 、 $R_{4m}$ 、 $R_{4n}$ 、 $R_{40}$ 、 $R_{401}$ 、 $R_{4p}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項3】

化学式(5)で示すユニットを1ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

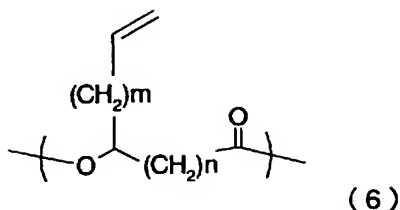
【化6】



(式中、 $R_5$ は、水素、塩を形成する基、または、 $R_{5a}$ である。式中、 $R_{5a}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、あるいは、糖類を有する置換基である。 $n$ は、0～4から選ばれた整数であり、 $n$ が0である場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数である。但し、 $m$ が2については、 $R_{5a}$ のみである。また、 $n$ が、2～4から選ばれる整数である場合、 $m$ は、0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_5$ 、 $R_{5a}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項4】

化学式(6)で示すユニットを1ユニット以上含むことを特徴とするポリヒドロキシアルカノエート。

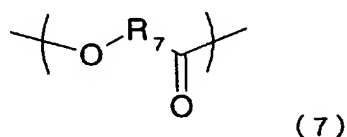


(式中、 $n$ は0～4から選ばれた整数である。 $n$ が0である場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ が2～3で選ばれた整数である場合、 $m$ は、0～8から選ばれる整数である。 $n$ が4で選ばれた整数である場合、 $m$ は、0、2～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項5】

化学式(7)で示されるユニットを更に分子中に含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のポリヒドロキシアルカノエート。

【化8】

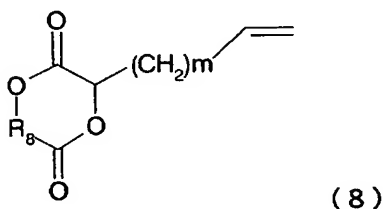


( $R_7$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である)、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリアルで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、 $R_7$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

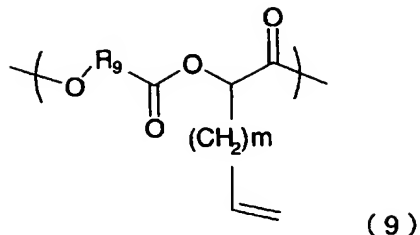
【請求項6】

化学式(8)で示される化合物を触媒の存在下で重合する工程を有することを特徴とする化学式(9)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化9】



( $R_8$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である)、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリアルで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。 $m$ は2～8から選ばれる整数である。)

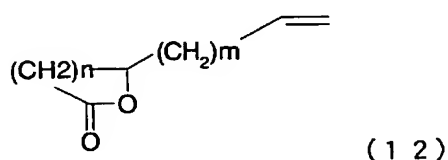


( $R_g$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。 $m$ は2～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_g$ 及び $m$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項7】

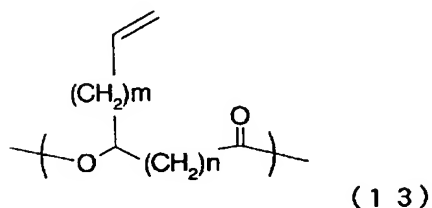
化学式(12)で示される化合物を触媒の存在下で重合する工程を有することを特徴とする化学式(13)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化11】



( $n$ は、2～4で選ばれる整数であり、 $n$ が2～3で選ばれる整数である場合、 $m$ は0～8から選ばれる整数である。 $n$ が4である場合、 $m$ は0、2～8から選ばれる整数である。)

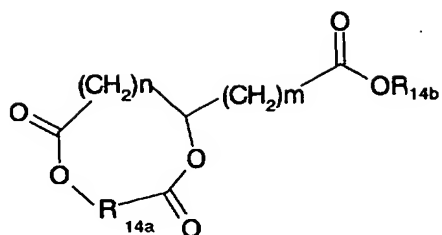
【化12】



( $n$ は、2～4で選ばれる整数であり、 $n$ が2～3で選ばれる整数である場合、 $m$ は0～8から選ばれる整数である。 $n$ が4である場合、 $m$ は0、2～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項8】

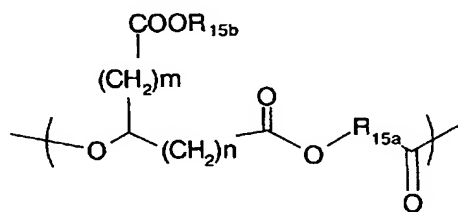
化学式(14)で示される化合物を触媒の存在下で重合する工程を有することを特徴とする化学式(15)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。



(14)

(式中、 $R_{14a}$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、 $R_{14b}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。 $n$ は、0、2、3、4から選ばれた整数であり、 $n$ は0の場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。)

【化14】



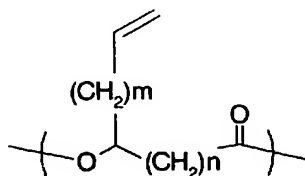
(15)

(式中、 $R_{15a}$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、 $R_{15b}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。 $n$ は、0、2、3、4から選ばれた整数であり、 $n$ は0の場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{15b}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項9】

化学式(16)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化する工程を有することを特徴とする化学式(17)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化15】

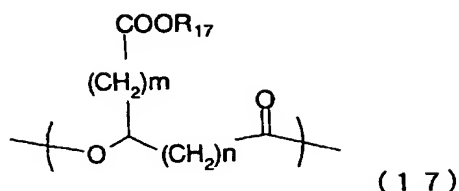


(16)

(式中、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ は0、2、3、4である。複数のユニッ

トが付けられる場合、III及びIIは、サート母に独立して上記の意味を表す。）

【化16】

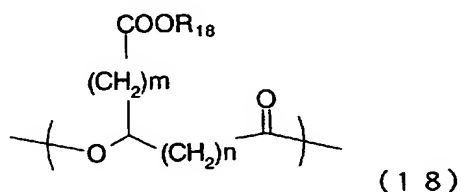


(式中、mは0～8から選ばれた整数であり、R<sub>17</sub>は、水素または、塩を形成する基である。また、nは0、2、3、4である。複数のユニットが存在する場合、m、n及びR<sub>17</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項10】

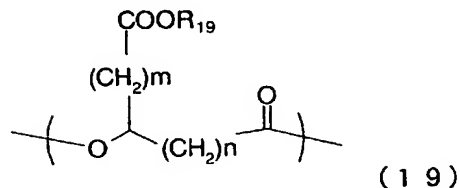
化学式(18)で示すユニットに示されるポリヒドロキシアルカノエートを酸またはアルカリの存在下で加水分解する或いは接触還元を含む水素化分解する工程を有することを特徴とする、化学式(19)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化17】



(式中、R<sub>18</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。nは、0、2、3、4から選ばれた整数であり、nが0の場合、mは2～8から選ばれた整数であり、nが2、3、4の場合、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>18</sub>、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化18】



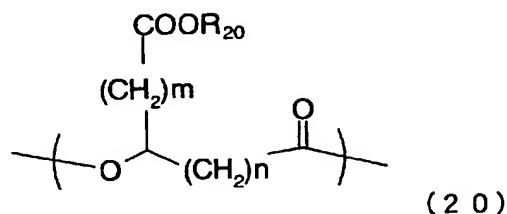
(式中、R<sub>19</sub>は、水素、または、塩を形成する基である。nは、0、2、3、4から選ばれた整数であり、nが0の場合、mは2～8から選ばれた整数であり、nが2、3、4の場合、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>19</sub>、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項11】

化学式(20)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(21

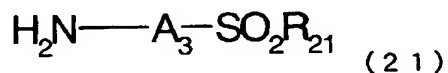
示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化 1 9】



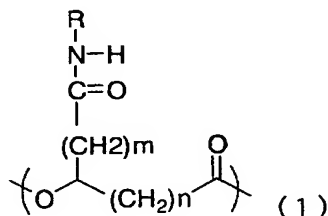
(式中、 $R_{20}$ は、水素、または、塩を形成する基である。また、 $n$ は、0～4から選ばれた整数であり、 $n$ は0、2、3、4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ が1の場合、 $m$ は0である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 、 $n$ 及び $R_{20}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【化 2 0】



(式中、 $R_{21}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{21a}$ である。また、 $R_{21a}$ 及び $A_3$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $R_{21}$ 、 $R_{21a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

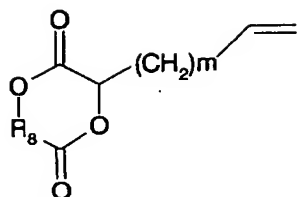
【化 2 1】



(式中、 $R$ は $\text{---}A_1\text{---SO}_2R_1$ を表す。 $R_1$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{1a}$ である。 $R_{1a}$ 及び $A_1$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。また、 $n$ は、0～4から選ばれた整数であり、 $n$ が0、2、3の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ が1の場合、 $m$ は0である。複数のユニットが存在する場合、 $R$ 、 $R_1$ 、 $R_{1a}$ 、 $A_1$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項 1 2】

化学式(8)で示される化合物。



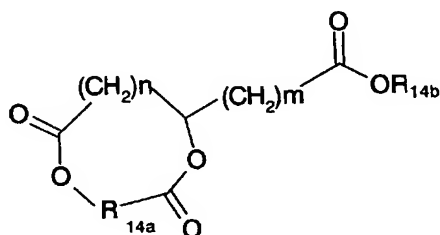
(8)

( $R_8$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されているもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。 $m$ は2～8から選ばれる整数である。)

【請求項13】

化学式(14)で示される化合物。

【化23】



(14)

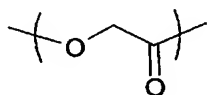
(式中、 $R_{14a}$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、 $R_{14b}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。また、 $n$ は、0、2、3、4から選ばれた整数であり、 $n$ は0の場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。)

【請求項14】

化学式(168)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、

前記工程で得られた化合物と化学式(169)で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする、化学式(170)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化24】



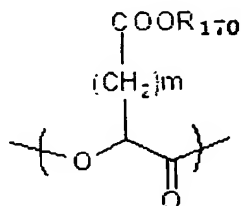
(168)



(169)

(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。Xは、ハロゲン原子である。R<sub>169</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。)

【化26】



(170)

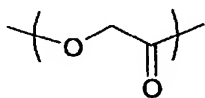
(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。R<sub>170</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>170</sub>及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【請求項15】

化学式(168)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、

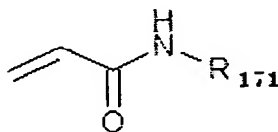
前記工程で得られた化合物と化学式(171)で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする化学式(172)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【化27】



(168)

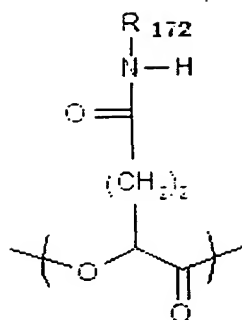
【化28】



(171)

(式中、R<sub>171</sub>は-A<sub>171</sub>-SO<sub>2</sub>R<sub>171a</sub>を表す。R<sub>171a</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>171b</sub>である。また、R<sub>171b</sub>及びA<sub>171</sub>はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、R<sub>171</sub>、R<sub>171a</sub>、R<sub>171b</sub>及びA<sub>171</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)





( 1 7 2 )

(式中、 $R_{172}$ は $-A_{172}-SO_2R_{172a}$ を表す。 $R_{172a}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{172b}$ である。 $R_{172b}$ 及び $A_{172}$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。複数のユニットが存在する場合、 $R_{172}$ 、 $R_{172a}$ 、 $R_{172b}$ 及び $A_{172}$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【発明の名称】 ビニル基、エステル基、カルボキシル基並びにスルホン酸基を有するポリヒドロキシアルカン酸並びにその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法に関する。

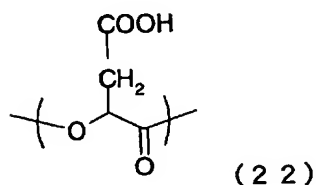
【背景技術】

【0002】

生分解性高分子材料は、医用材料やドラッグデリバリーシステム、環境適合性材料などに幅広く応用されている。近年は、これらに加え更に、新たな機能が要求されており、様々な研究が行われている。特に、ポリ乳酸に代表される、ポリヒドロキシアルカノエートについては、分子内に化学修飾可能な官能基を導入することが検討されており、カルボキシル基やビニル基などが導入された化合物について報告がある。例えば、側鎖にカルボキシル基を持つポリヒドロキシアルカノエートとしては、ポリリンゴ酸が知られている。このポリリンゴ酸のポリマーには、ポリマー形式の仕方により、化学式(22)、

【0003】

【化1】

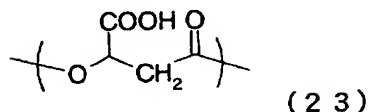


【0004】

で表される $\alpha$ タイプと、化学式(23)、

【0005】

【化2】

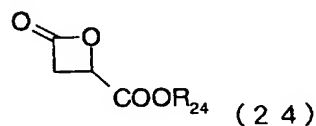


【0006】

で表される $\beta$ タイプが知られている。このうち、 $\beta$ タイプのポリリンゴ酸及びその共重合体については、米国特許第4265247号明細書(特許文献1)に、化学式(24)、

【0007】

【化3】



【0008】

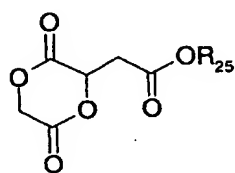
( $R_{24}$ : ベンジル基)

で表される $\beta$ -マロラク톤のベンジルエステルを開環重合したポリマーが開示されてい

る。また、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、並びにグリコール酸をはじめとするその他のヒドロキシアリカン酸を含む共重合体については、特開平 2-3415 号公報（特許文献 2）に、化学式（25）

【0009】

【化 4】



(25)

【0010】

( $R_{25}$ は、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基などの低級アルキル基およびベンジル基など)

で表される六員環ジエステルモノマーと環状ジエステルであるグリコリド及びラクチド、 $\omega$ -ヒドロキシアリカン酸の分子内閉環反応エステルであるラクトン類との共重合したポリマーが開示されている。

【0011】

また、側鎖にカルボキシル基を持つポリヒドロキシアリカノエートとしては、Macromolecules 2000, 33(13), 4619-4627（非特許文献 1）に 7-オキソ-4-オキセバノンカルボン酸エステルを開環重合することで側鎖にエステル基を有するポリマーを製造し、更にそのポリマーを水素化分解することで、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが製造されることについて開示されている。Biomacromolecules 2000, 1, 275（非特許文献 2）には、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはクロロギ酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)の主鎖中にあるカルボニル基の $\alpha$ 位のメチレン基にベンジルオキシアリカニル基が導入されたポリマーが開示されている。Macromolecular Bioscience 2004, 4, 232（非特許文献 3）には、ポリ乳酸にリチウムジイソプロピルアミドを反応させ、更にはブromo酢酸ベンジルとを反応させることにより、ポリ乳酸の主鎖中にあるカルボニル基の $\alpha$ 位のメチレン基に（ベンジルオキシアリカニル）メチル基が導入されたポリマーが開示されている。

側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアリカノエートとしては、非特許文献 Polymeric Materials Science & Engineering 2002, 87, 254（非特許文献 4）に $\alpha$ -アリル( $\delta$ -バレロラクトン)を開環重合したポリマーが開示されている。また、同様に側鎖にビニル基を持つポリヒドロキシアリカノエートとしては、非特許文献 Polymer Preprints 2002, 43(2), 727（非特許文献 5）に六員環ジエステルモノマーである 3,6-ジアリル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを開環重合したポリマーが開示されている。

【0012】

上記のように化学修飾可能な官能基を導入したポリヒドロキシアリカノエートに機能性を付与する構造を導入し、新たな機能を持つポリマーについての報告がある。非特許文献 International Journal of Biological Macromolecules 25(1999) 265（非特許文献 6）では、 $\alpha$ -リンゴ酸とグリコール酸の環状二量体の開環重合により、 $\alpha$ タイプのリンゴ酸とグリコール酸の共重合体を得、得られたポリマーを脱保護することで側鎖にカルボキシル基を有するポリエステルを得る。この側鎖のカルボキシル基にトリペプチドを化学修飾し、得られたポリマーについて、細胞接着性について評価した所、良好な結果が得られたとしている。

【特許文献 1】 米国特許第 4 265 247 号明細書

【特許文献 2】 特開平 2-3415 号公報

【非特許文献 1】 Macromolecules 2000, 33(13), 4619-4627

【非特許文献 2】 Biomacromolecules 2000, 1, 275

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

以上のように分子内に反応性官能基であるカルボキシル基を有するユニットやビニル基を有するユニットを導入し、その反応性官能基を化学修飾することで新たな機能性を付与することは可能ではあると考えられるが、その報告例は少ない。そこで本発明は、分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法、並びにその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

そこで本発明者らは、分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート、及びその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエートの開発をめざして鋭意研究を重ねてきた結果、以下に示す発明に至った。

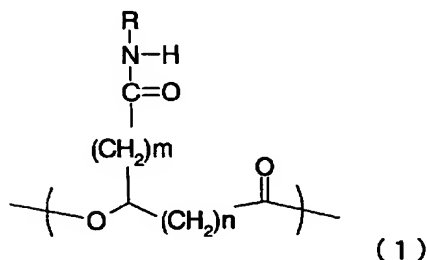
【0015】

本発明にかかるポリヒドロキシアルカノエートには以下のものが含まれる。

(1) 化学式(1)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート。

【0016】

【化5】

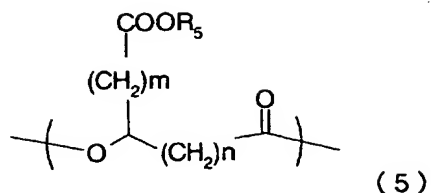


【0017】

(式中、Rは $-A_1-SO_2R_1$ を表す。R<sub>1</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>1a</sub>である。R<sub>1a</sub>及びA<sub>1</sub>はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。また、nは、0～4から選ばれた整数であり、nが0、2、3、4から選ばれた整数である場合、mは0～8から選ばれた整数であり、nが、1である場合、mは0である。複数のユニットが存在する場合、R、R<sub>1</sub>、R<sub>1a</sub>、A<sub>1</sub>、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(2) 化学式(5)で示すユニットを1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート。

【0018】



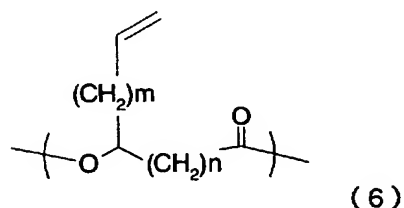
## 【0019】

(式中、 $R_5$ は、水素、塩を形成する基、または、 $R_{5a}$ である。 $R_{5a}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、あるいは、糖類を有する置換基である。 $n$ は、0～4から選ばれた整数であり、 $n$ が0である場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数である。但し、 $m$ が2については、 $R_{5a}$ のみである。また、 $n$ が、2～4から選ばれた整数である場合、 $m$ は、0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_5$ 、 $R_{5a}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(3) 化学式(6)で示すユニットを1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエート

## 【0020】

## 【化7】



## 【0021】

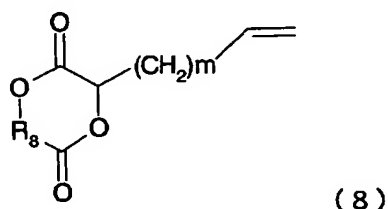
(式中、 $n$ は0～4から選ばれた整数である。 $n$ が0である場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ が2～3で選ばれた整数である場合、 $m$ は、0～8から選ばれた整数である。 $n$ が4で選ばれた整数である場合、 $m$ は、0、2～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

一方、本発明にかかるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法には以下の各方法が含まれる。

(A) 化学式(8)で示される化合物を触媒の存在下で重合することを特徴とする化学式(9)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

## 【0022】

## 【化8】

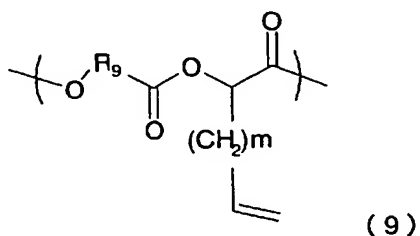


## 【0023】

(R<sub>g</sub>は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されているもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。mは2～8から選ばれる整数である。）

【0024】

【化9】



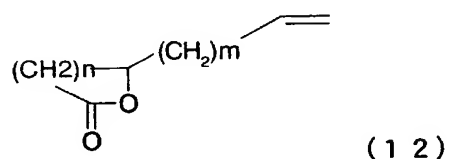
【0025】

(R<sub>g</sub>は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されているもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。mは2～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>g</sub>、mは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

(B) 化学式(12)で示される化合物を触媒の存在下で重合することを特徴とする化学式(13)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0026】

【化10】

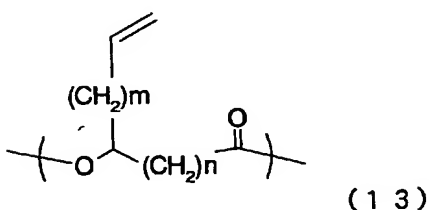


【0027】

(nは、2～4で選ばれる整数であり、nが2～3で選ばれる整数である場合、mは0～8から選ばれる整数である。nが4である場合、mは0、2～8から選ばれる整数である。)

【0028】

【化11】



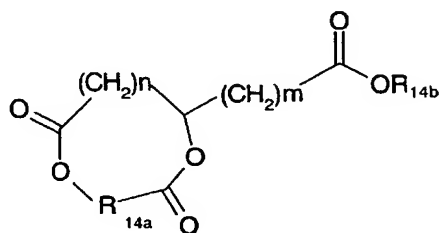
【0029】

( $n$ は、2～4で選ばれる整数であり、 $m$ が2～8で選ばれる整数である場合、 $m$ は0～8から選ばれる整数である。 $n$ が4である場合、 $m$ は0、2～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(C) 化学式(14)で示される化合物を触媒の存在下で重合することを特徴とする化学式(15)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0030】

【化12】



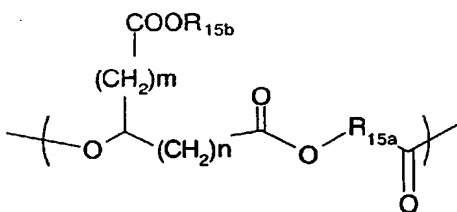
(14)

【0031】

(式中、 $R_{14a}$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である)、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、 $R_{14b}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。 $n$ は、0、2、3から選ばれた整数であり、 $n$ は0の場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。)

【0032】

【化13】



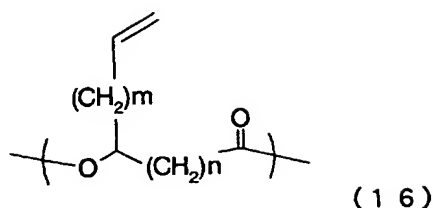
(15)

【0033】

(式中、 $R_{15a}$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である)、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、 $R_{15b}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。 $n$ は、0、2、3、4から選ばれた整数であり、 $n$ は0の場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{15b}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(D) 化学式(16)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの二重結合部分を酸化反応させることを特徴とする化学式(17)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0034】

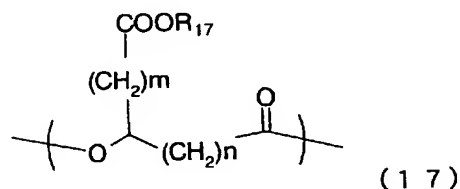


【0035】

(式中、mは0～8から選ばれた整数であり、nは0、2、3、4から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0036】

【化15】



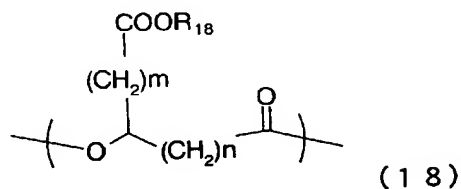
【0037】

(式中、mは0～8から選ばれた整数であり、R<sub>17</sub>は、水素または、塩を形成する基である。また、nは0、2、3、4から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、m及びR<sub>17</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(E) 化学式(18)で示すユニットに示されるポリヒドロキシアルカノエートを酸またはアルカリの存在下で加水分解或いは接触還元を含む水素化分解する工程を有することを特徴とする、化学式(19)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0038】

【化16】

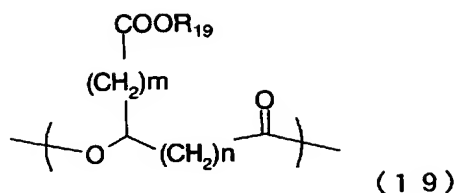


【0039】

(式中、R<sub>18</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。nは、0、2、3、4から選ばれた整数であり、nが0の場合、mは2～8から選ばれた整数であり、nが2、3、4の場合、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>18</sub>、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0040】





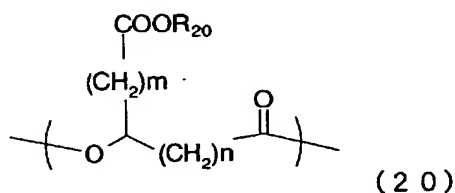
【0041】

(式中、 $R_{19}$ は、水素、または、塩を形成する基である。 $n$ は、0、2、3、4から選ばれた整数であり、 $n$ が0の場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ が2、3、4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{19}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(F) 化学式(20)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(21)で示されるアミン化合物の少なくとも1種とを縮合反応させることを特徴とする化学式(1)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

【0042】

【化18】

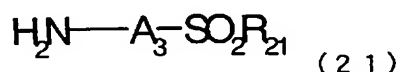


【0043】

(式中、 $R_{20}$ は、水素、または、塩を形成する基である。また、 $n$ は、0～4から選ばれた整数であり、 $n$ は0、2、3、4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ が1の場合、 $m$ は0である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 、 $n$ 及び $R_{20}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0044】

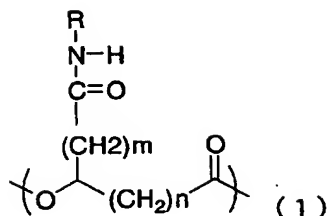
【化19】



【0045】

(式中、 $R_{21}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{21a}$ である。また、 $R_{21a}$ 及び $A_3$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $R_{21}$ 、 $R_{21a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0046】



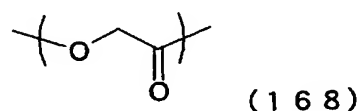
【0047】

(式中、Rは $-\text{A}_1-\text{SO}_2\text{R}_1$ を表す。R<sub>1</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>1a</sub>である。R<sub>1a</sub>及びA<sub>1</sub>はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。また、nは、0～4から選ばれた整数であり、nが0、2、3、4の場合、mは0～8から選ばれた整数であり、nが1の場合、mは0である。複数のユニットが存在する場合、R、R<sub>1</sub>、R<sub>1a</sub>、A<sub>1</sub>、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(G) 化学式(168)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と化学式(169)で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする、化学式(170)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

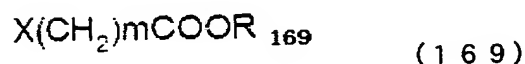
【0048】

【化21】



【0049】

【化22】

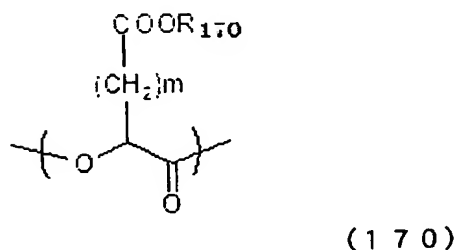


【0050】

(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。Xは、ハロゲン原子である。R<sub>169</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。)

【0051】

【化23】



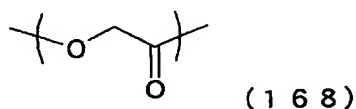
【 0 0 5 2 】

(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。R<sub>170</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>170</sub>及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(H) 化学式(168)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(171)で示す化合物とを反応させる工程とを有することを特徴とする化学式(172)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートの製造方法。

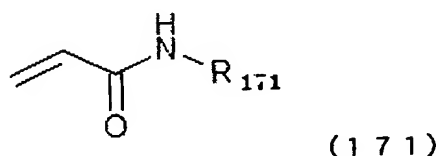
【 0 0 5 3 】

【化24】



【 0 0 5 4 】

【化25】

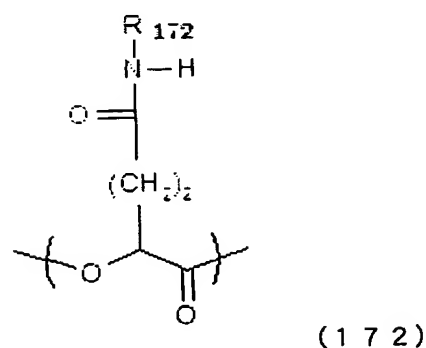


【 0 0 5 5 】

(式中、R<sub>171</sub>は-A<sub>171</sub>-SO<sub>2</sub>R<sub>171a</sub>を表す。R<sub>171a</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>171b</sub>である。また、R<sub>171b</sub>及びA<sub>171</sub>はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、R<sub>171</sub>、R<sub>171a</sub>、R<sub>171b</sub>及びA<sub>171</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 0 5 6 】

【化26】



【 0 0 5 7 】

(式中、R<sub>172</sub>は-A<sub>172</sub>-SO<sub>2</sub>R<sub>172a</sub>を表す。R<sub>172a</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>172b</sub>である。R<sub>172b</sub>及びA<sub>172</sub>はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換

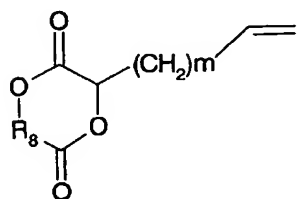
の複素環構造を有する基を表す。複数のユニットが付けられる場合、 $R_{172}$ 、 $R_{172a}$ 、 $R_{172b}$ 及び $A_{172}$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

また、本発明には、以下に挙げる各化合物も含まれる。

(I) 化学式(8)で表わされる化合物。

【0058】

【化27】



(8)

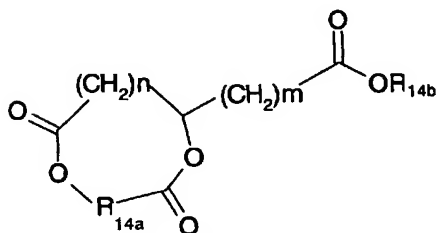
【0059】

( $R_8$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。 $m$ は2～8から選ばれる整数である。）

(II) 化学式(14)で示される化合物。

【0060】

【化28】



(14)

【0061】

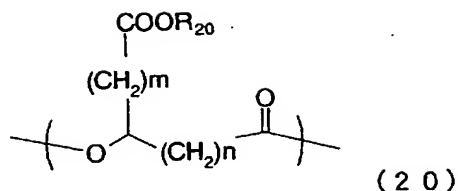
(式中、 $R_{14a}$ は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基（各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である）、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、 $R_{14b}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。 $n$ は、0、2、3、4から選ばれた整数であり、 $n$ は0の場合、 $m$ は2～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数である。）

【発明を実施するための最良の形態】

【0062】

以下に本発明の内容を述べる。本発明で目的とする化学式(1)で示すポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として用いる化学式(20)で表されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(21)で示すアミノスルホン酸化合物の少なくとも1種との反応で製造できる。

【0063】

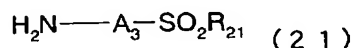


【0064】

(式中、 $R_{20}$ は、水素、または、塩を形成する基である。また、 $n$ は0～4から選ばれた整数であり、 $n$ は0、2、3、4の場合、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ は1の場合、 $m$ は0である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 、 $n$ 及び $R_{20}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0065】

【化30】



【0066】

(式中、 $R_{21}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{21a}$ である。また、 $R_{21a}$ 及び $A_3$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $R_{21}$ 、 $R_{21a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

更に詳しくは、 $R_{21}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{21a}$ である。 $R_{21a}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。

【0067】

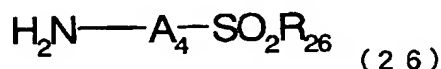
$A_3$ は、好ましくは、 $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐状の置換または未置換のアルキレン基、置換または未置換のフェニレン基、置換または未置換のナフタレン基、あるいは、置換または未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造を有する基を表す。 $A_3$ が環構造の場合、未置換の環がさらに縮合してもよい。また、複数のユニットが存在する場合、 $R_{21}$ 、 $R_{21a}$ 及び $A_3$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。

【0068】

$A_3$ が直鎖の置換または未置換のアルキレン基の場合は、下記の化学式(26)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0069】

【化31】



【0070】

(式中、 $R_{26}$ は、OH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $\text{OR}_{26a}$ である。 $R_{26a}$ は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、あるいは、置換または未置換のフェニル基である。 $A_4$ は $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐状の置換または未置換のアルキレン基であり、置換されている場合は、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基などが置換されていてもよい。)

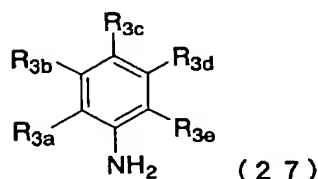
化学式(26)で示される化合物としては、2-アミノエノールスルホン酸(アノール)、3-アミノプロパンスルホン酸、4-アミノブタンスルホン酸、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸や、そのアルカリ金属塩、エステル化合物があげられる。

【0071】

A<sub>3</sub> が、置換または未置換のフェニレン基の場合は、下記の化学式(27)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0072】

【化32】



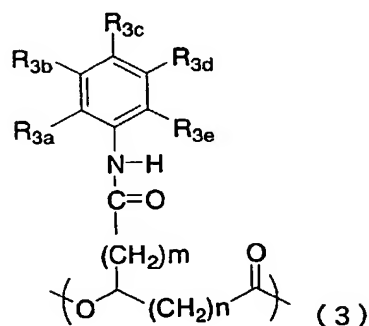
【0073】

(式中、R<sub>3a</sub>、R<sub>3b</sub>、R<sub>3c</sub>、R<sub>3d</sub>、R<sub>3e</sub>は、それぞれ独立して、SO<sub>2</sub>R<sub>3f</sub>(R<sub>3f</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>3f1</sub>である。(R<sub>3f1</sub>は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>3g</sub>(R<sub>3g</sub>はH原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表し(Phはフェニル基を表す)、これらの基の少なくとも1つがSO<sub>2</sub>R<sub>3f</sub>である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>3a</sub>、R<sub>3b</sub>、R<sub>3c</sub>、R<sub>3d</sub>、R<sub>3e</sub>、R<sub>3f</sub>、R<sub>3f1</sub>及びR<sub>3g</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

化学式(27)で示される化合物を用いることで化学式(3)で示されるユニットを1以上有するポリヒドロキシアルカノエートを得ることができる。

【0074】

【化33】



【0075】

(式中、R<sub>3a</sub>、R<sub>3b</sub>、R<sub>3c</sub>、R<sub>3d</sub>、R<sub>3e</sub>、n及びmは上記の意味を表す。)

化学式(27)で示される化合物としては、p-アミノベンゼンスルホン酸(スルファニル酸)、m-アミノベンゼンスルホン酸、o-アミノベンゼンスルホン酸、m-トルイジン-4-スルホン酸、o-トルイジン-4-スルホン酸ナトリウム塩、p-トルイジン-2-スルホン酸、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸、o-アニシジン-5-スルホン酸、p-アニシジン-3-スルホン酸、3-ニトロアニリン-4-スルホン酸、2-ニトロアニリン-4-スルホン酸ナトリウム塩、4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム塩、1,5-ジニトロアニリン-4-スルホン酸、2-アミノフェノール-4-

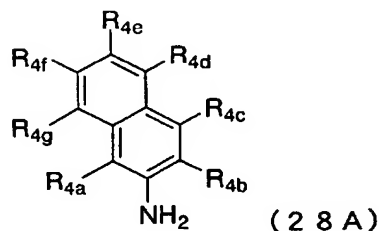
ヒドロキシベンゾートロホンセリルホン酸、2, 4-ジメチルアニリン-6-スルホン酸、3, 4-ジメチルアニリン-5-スルホン酸、4-イソプロピルアニリン-6-スルホン酸、4-トリフルオロメチルアニリン-6-スルホン酸、3-カルボキシ-4-ヒドロキシアニリン-5-スルホン酸、4-カルボキシアニリン-6-スルホン酸、およびそのアルカリ金属塩、エステル化合物等が挙げられる。

【0076】

A<sub>3</sub> が、置換または未置換のナフタレン基の場合は、下記の化学式(28A)又は化学式(28B)で表されるアミノスルホン酸化合物が挙げられる。

【0077】

【化34】



【0078】

(式中、R<sub>4a</sub>、R<sub>4b</sub>、R<sub>4c</sub>、R<sub>4d</sub>、R<sub>4e</sub>、R<sub>4f</sub>及びR<sub>4g</sub>は、それぞれ独立して、SO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>(R<sub>40</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>40</sub>)である。(R<sub>40</sub>は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>40</sub>(R<sub>40</sub>: H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表し(Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも1つはSO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>である。)

【0079】

【化35】



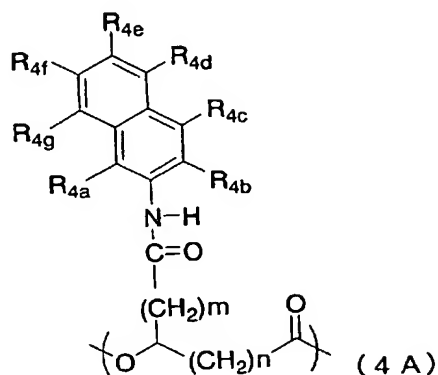
【0080】

(式中、R<sub>4h</sub>、R<sub>4i</sub>、R<sub>4j</sub>、R<sub>4k</sub>、R<sub>4l</sub>、R<sub>4m</sub>及びR<sub>4n</sub>は、それぞれ独立して、SO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>(R<sub>40</sub>はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたはOR<sub>40</sub>)である。(R<sub>40</sub>は直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基である。))、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、OH基、NH<sub>2</sub>基、NO<sub>2</sub>基、COOR<sub>40</sub>(R<sub>40</sub>: H原子、Na原子及びK原子のいずれかを表す)、アセトアミド基、OPh基、NHPh基、CF<sub>3</sub>基、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>基またはC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>基を表し(Phはフェニル基を示す)、これらの基の少なくとも一つはSO<sub>2</sub>R<sub>40</sub>である。)

化学式(20A)または(20B)で示される化合物を用いて化学式(4A)または(4B)で示すユニットを分子中に1ユニット以上含むポリヒドロキシアルカノエートを得ることができる。

【0081】

【化36】

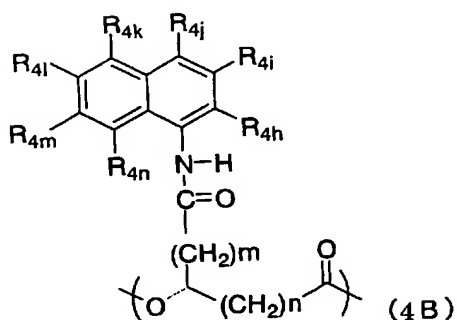


【0082】

(式中、 $R_{4a}$ 、 $R_{4b}$ 、 $R_{4c}$ 、 $R_{4d}$ 、 $R_{4e}$ 、 $R_{4f}$ 、 $R_{4g}$ 、 $n$ 及び $m$ は、上記の意味を表す。)

【0083】

【化37】



【0084】

(式中、 $R_{4h}$ 、 $R_{4i}$ 、 $R_{4j}$ 、 $R_{4k}$ 、 $R_{4l}$ 、 $R_{4m}$ 、 $R_{4n}$ 、 $n$ 及び $m$ は、上記の意味を表す。)

化学式(28A)または(28B)で示される化合物としては、1-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸、2-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸、1-ナフチルアミン-2-エトキシ-6-スルホン酸、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸、6-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸、1-アミノ-8-ナフトール-2,4-スルホン酸-ナトリウム塩、1-アミノ-8-ナフトール-3,6-スルホン酸-ナトリウム塩など、スルホン酸、またはそのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

【0085】

$A_3$ が置換または未置換のN、S、Oの何れか一つ以上を含む複素環構造を有する基の場合は、複素環として、ピリジン環、ピペラジン環、フラン環、チオール環などのいずれ



でもよい。化合物としては、 $\alpha$ -アミノヒソジン- $\beta$ -ヒソジン酸、 $\alpha$ -アミノヒソジン- $\gamma$ -ヒソジン酸など、スルホン酸、またはそのアルカリ金属塩、エステル化物などが挙げられる。

スルホン酸エステルの場合のスルホン酸とエステル結合している基としては、上記のとおり、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、置換または未置換の複素環構造を有する基などがあげられる。更に、直鎖状または分岐状の炭素数1から8のアルキル基、置換または未置換のフェニル基などが好ましい。エステル化の容易さなどの点から、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  などがさらに好ましい。

#### 【0086】

(化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートの製造方法)

本発明における化学式(20)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(21)で示すアミノスルホン酸化合物との反応について詳しく述べる。本発明に用いられる化学式(21)に示す化合物の使用量は、出発原料として用いる化学式(20)に示すユニットに対して、0.1~50.0倍モル、好ましくは、1.0~20.0倍モルの範囲である。

#### 【0087】

本発明のカルボン酸とアミンからアミド結合を生成する方法としては、加熱脱水による縮合反応などがある。特に、ポリマー主鎖のエステル結合が切断されないようなマイルドな反応条件という点から、カルボン酸部分を活性化剤で活性化させ、活性アシル中間体を生成させてから、アミンと反応させる方法が有効である。活性アシル中間体として、酸ハロゲン化物、酸無水物、活性エステルなどがあげられる。特に、縮合剤を使用し、同一反応場中でアミド結合を形成する方法が、生産プロセスの簡略化という点からは好ましい。必要ならば、一旦、酸ハロゲン化物として単離してから、アミンとの縮合反応を行うことも可能である。

#### 【0088】

用いられる縮合剤としては、芳香族ポリアミドの重縮合に使用されるリン酸系縮合剤、ペプチド合成に使用されるカルボジイミド系縮合剤、酸塩化物系縮合剤などから、化学式(21)の化合物と化学式(20)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートとの組み合わせに応じて適宜選択することが可能である。

#### 【0089】

リン酸系縮合剤としては、亜リン酸エステル系縮合剤、リン塩化物系縮合剤、リン酸無水物系縮合剤、リン酸エステル系縮合剤、リン酸アミド系縮合剤、などがあげられる。本発明の反応では、亜リン酸エステル等の縮合剤を用いることが可能である。この際使用される亜リン酸エステル類としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-*o*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-トリル、亜リン酸トリ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸トリ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-クロロフェニル、亜リン酸トリ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル等が挙げられる。中でも、亜リン酸トリフェニルが好ましく用いられる。また、ポリマーの溶解性、反応性などの向上のために、リチウムクロライド、塩化カルシウムなどの金属塩を添加してもよい。

#### 【0090】

カルボジイミド系縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、*N*-エチル-*N'*-3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド(EDC=WSC I)、ジイソプロピルカルボジイミド(DIPC)、などがあげられる。DCCあるいは、WSC Iと、*N*-ヒドロキシスクシンイミド(HONSu)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBT)、あるいは3-ヒドロキシ-4-オキソ-3,4-ジヒドロ-1,2,3-ベンゾトリアジン(HOObt)などと組み合わせて用いてもよい。

#### 【0091】

縮合剤の使用量は、化学式(20)に示すユニットに対して、0.1~50倍モル、好

よしくは、1～2000モルの範囲である。

#### 【0092】

本発明の反応では、必要に応じ、溶媒を使用することができる。使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミドなどの非プロトン性極性溶媒類、ピリジン、ピコリンなどのピリジン誘導体、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。特に好ましくは、ピリジン、N-メチルピロリドンなどが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、塩基の種類、反応条件等に応じて適宜定め得る。本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は-20℃～溶媒の沸点の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。

#### 【0093】

本発明の方法において、反応時間は、通常、1～48時間の範囲である。特に、1～10時間が好ましい。

#### 【0094】

本発明において、このようにして生成した化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含む反応液からの目的とするポリヒドロキシアルカノエートの回収、精製は、常法である蒸留などにより可能である。または、水、メタノール及びエタノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等の溶媒を反応液に均一に混合して、目的とする化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートを沈殿させることにより、これを回収することができる。ここで得られた化学式(1)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(1)に示すポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒を用いて沈殿させる方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。

本発明の別の製造方法として、化学式(1)中のR部分が $-A_1-SO_3H$ の場合、アミンとの縮合反応後にメチルエステル化剤を用いて、化学式(1)中のR部分を $-A_1-SO_3CH_3$ とするメチルエステル化を行う方法がある。メチルエステル化剤としては、ガスクロマトグラフィー分析における脂肪酸のメチルエステル化に用いられているものを利用することができる。メチルエステル化法としては、酸触媒法である塩酸-メタノール法、三フッ化ホウ素-メタノール法、硫酸-メタノール法は、ナトリウムメトキシド法、テトラメチルゲアニジン法、トリメチルシリルジアゾメタン法などの塩基触媒法などがあげられる。中でも、温和な条件下でメチル化ができるのでトリメチルシリルジアゾメタン法が好ましい。

#### 【0095】

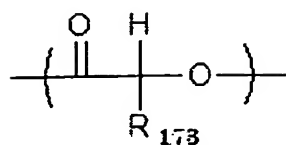
本発明の反応で使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。特に好ましくは、ハロゲン化炭化水素類などが用いられる。溶媒の使用量は、出発原料、反応条件等に応じて適宜定め得る。本発明の方法において、反応温度は、特に限定されないが、通常は-20～30℃の範囲の温度である。ただし、用いる縮合剤、試薬に合わせた最適な温度で反応を行うことが望ましい。

#### 【0096】

また、本発明では、化学式(173)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(171)で示す化合物とを反応させる工程を経ることにより化学式(174)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することができる。

【 0 0 9 7 】

【化38】



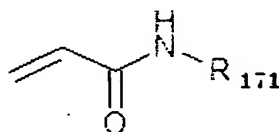
(173)

【 0 0 9 8 】

(式中、 $\text{R}_{173}$ は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である)

【 0 0 9 9 】

【化39】



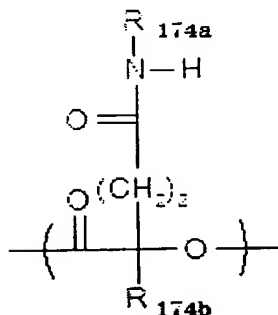
(171)

【 0 1 0 0 】

(式中、 $\text{R}_{171}$ は $-\text{A}_{171}-\text{SO}_2\text{R}_{171a}$ を表す。 $\text{R}_{171a}$ は $\text{OH}$ 、ハロゲン原子、 $\text{ONa}$ 、 $\text{OK}$ または $\text{OR}_{171b}$ である。また、 $\text{R}_{171b}$ 及び $\text{A}_{171}$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $\text{R}_{171}$ 、 $\text{R}_{171a}$ 、 $\text{R}_{171b}$ 及び $\text{A}_{171}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 1 0 1 】

【化40】



(174)

【 0 1 0 2 】

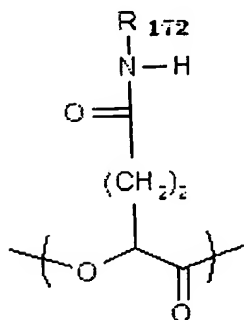
(式中、 $\text{R}_{174a}$ は $-\text{A}_{174}-\text{SO}_2\text{R}_{174c}$ を表す。 $\text{R}_{174c}$ は $\text{OH}$ 、ハロゲン原子、 $\text{ONa}$ 、 $\text{OK}$ または $\text{OR}_{174d}$ である。 $\text{R}_{174d}$ 及び $\text{A}_{174}$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。 $\text{R}_{174b}$ は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である。複数のユニッ

トがけはする物口、 $R_{174a}$ 、 $R_{184b}$ 、 $R_{174c}$ 、 $R_{174d}$ 及び $R_{174}$ はそれぞれ独立して上記の意味を表す。)

より詳しくは、化学式(174)において、 $R_{174b}$ が水素原子であり、本発明の化学式(1)に含まれる化学式(172)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(168)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と化学式(171)で示す化合物とを反応させる工程とを経ることにより製造することができる。

【0103】

【化41】



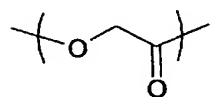
(172)

【0104】

(式中、 $R_{172}$ は $-A_{172}-SO_2R_{172a}$ を表す。 $R_{172a}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{172b}$ である。 $R_{172b}$ 及び $A_{172}$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基を表す。複数のユニットが存在する場合、 $R_{172}$ 、 $R_{172a}$ 、 $R_{172b}$ 及び $A_{172}$ は各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0105】

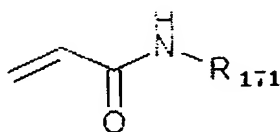
【化42】



(168)

【0106】

【化43】



(171)

【0107】

(式中、 $R_{171}$ は $-A_{171}-SO_2R_{171a}$ を表す。 $R_{171a}$ はOH、ハロゲン原子、ONa、OKまたは $OR_{171b}$ である。また、 $R_{171b}$ 及び $A_{171}$ はそれぞれ独立して、置換または未置換の脂肪族炭化水素構造、置換または未置換の芳香族環構造、あるいは、置換または未置換の複素環構造を有する基から選ばれる。複数のユニットが存在する場合、 $R_{171}$ 、 $R_{171a}$ 、 $R_{171b}$ 及び $A_{171}$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

ルチアル（１７１）で示される化合物としては、エーノールノミドーエーノアルノロハ  
ンスルホン酸や、そのアルカリ金属塩、そのエステル化合物があげられる。

#### 【０１０８】

本発明における化学式（１６８）に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート  
と化学式（１７１）で示す化合物との反応について詳しく述べる。

#### 【０１０９】

本発明は、ポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基に、化学式（１７  
１）で示される化合物をマイケル付加反応することで達成される。具体的には、マイケル  
付加の反応条件下で、化学式（１６８）に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエ  
ートと、化学式（１６８）に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートのポリマ  
ー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基をアニオン形成できる塩基とを反応さ  
せ、引き続き、化学式（１７１）で示す化合物とを反応させることにより達成される。ま  
た、本発明において、用いる化学式（１７１）で示す化合物の使用量は、化学式（１６８  
）に示すユニットに対して０．００１～１００倍モル量、好ましくは、０．０１～１０倍モ  
ル量である。

#### 【０１１０】

本発明の反応で使用される溶媒は、反応に不活性な溶媒であり、出発物質をある程度溶  
解するものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、  
リグロイン又は石油エーテルのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン又はキシレ  
ンのような芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒド  
ロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテルの  
ようなエーテル類；あるいは、ホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -  
ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチル-２-ピロリドン、 $N$ -メチルピロリジノン又はヘキ  
サメチルホスホロトリアミドのようなアミド類であり、好ましくは、テトラヒドロフラン  
である。

#### 【０１１１】

反応は塩基の存在下で行われる。使用される塩基としては、メチルリチウム、ブチルリ  
チウムのようなアルキルリチウム類；リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキ  
サメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドのようなアルカリ金属ジシラジド  
類；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミドのようなりチウム  
アミド類であり、好ましくはリチウムジイソプロピルアミドである。また、本発明におけ  
る塩基の使用量は、化学式（１６８）に示すユニットに対して、０．００１～１００倍モ  
ル量、好ましくは、０．０１～１０倍モル量である。

#### 【０１１２】

本発明の方法において、反応温度は、通常－７８℃～４０℃であり、好ましくは－７８  
℃～３０℃である。

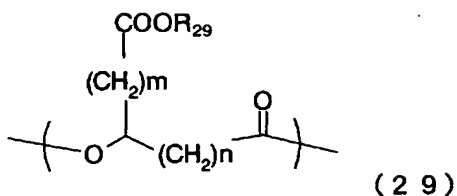
#### 【０１１３】

本発明の方法において、反応時間は通常、通常１０分間～２４時間の範囲である。特に  
、１０分間～４時間が好ましい。

#### 【０１１４】

一方、本発明の化学式（５）で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートに  
おいて、化学式（２９）で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発  
原料として化学式（３０）で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを  
用い、そのポリヒドロキシアルカノエートの側鎖二重結合部分を酸化する方法、もしくは  
、化学式（３１）で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、そ  
の側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を  
含む水素化分解する方法により製造できる。

#### 【０１１５】

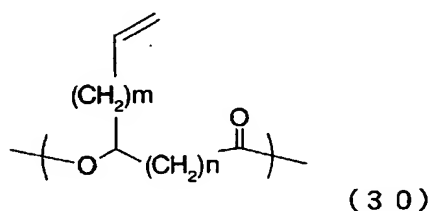


【0116】

(式中、 $R_{29}$ は、水素、または、塩を形成する基である。また、 $m$ は3～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、0である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{29}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0117】

【化 4 5】

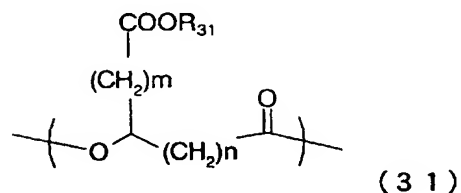


【0118】

(式中、 $m$ は3～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、0である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0119】

【化 4 6】

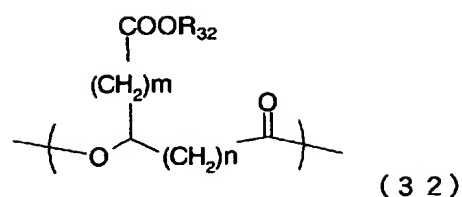


【0120】

(式中、 $R_{31}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。 $m$ は3～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、0である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{31}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

また、本発明の化学式(5)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(32)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(33)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、その側鎖二重結合部分を酸化する方法、もしくは、化学式(34)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、その側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により製造できる。

【 0 1 2 1 】  
【化 4 7】

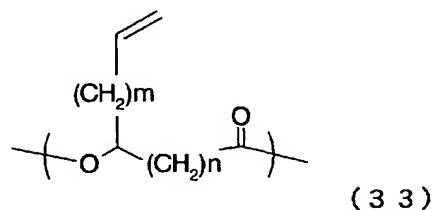


【 0 1 2 2 】

(式中、 $R_{32}$ は、水素、または、塩を形成する基である。また、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{32}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 1 2 3 】

【化 4 8】

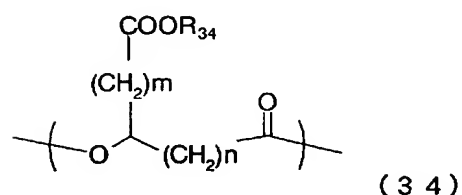


【 0 1 2 4 】

(式中、 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【 0 1 2 5 】

【化 4 9】



【 0 1 2 6 】

(式中、 $R_{34}$ は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。 $m$ は0～8から選ばれた整数であり、 $n$ は、2～4で選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{34}$ 、 $m$ 及び $n$ は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

(化学式(29)及び化学式(32)に示すポリヒドロキシアルカノエートの製造方法)

本発明における化学式(30)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートから酸化反応により化学式(29)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを

製造する方法及び、化子式(32)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートから酸化反応により化学式(32)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造する方法について詳しく述べる。

#### 【0127】

上記のような炭素—炭素の二重結合を、酸化剤により、酸化開裂してカルボン酸を得る方法としては、例えば、過マンガン酸塩を用いる方法(J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1, 806 (1973))、重クロム酸塩を用いる方法(Org. Synth., 4, 698 (1963))、過ヨウ素酸塩を用いる方法(J. Org. Chem., 46, 19 (1981))硝酸を用いる方法(特開昭59-190945号広報)、オゾンを用いる方法(J. Am. Chem. Soc., 81, 4273 (1959))等が知られており、また、Macromolecular chemistry, 4, 289-293 (2001)に、微生物生産したポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端の炭素—炭素二重結合を酸化剤として過マンガン酸カリウムを用い、反応を酸性条件下で行うことで、カルボン酸を得る方法が報告されている。本発明においても同様の方法を用いることができる。

#### 【0128】

酸化剤として用いる過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、酸化開裂反応が化学量論的反応であるため、化学式(30)もしくは化学式(33)で示すユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2~10モル当量使用するのがよい。

#### 【0129】

反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(30)もしくは化学式(33)で示すユニット1モルに対して、通常、0.2~2000モル当量、好ましくは0.4~1000モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量以上であれば好ましい収率となり、2000モル当量以下であれば酸による分解物が副生するのを低減できるため、上記の範囲内とすることが好ましい。また、反応を促進する目的でクラウンエーテルを用いることができる。この場合、クラウンエーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウンエーテルとしては、ジベンゾー18-クラウン-6-エーテル、ジシクロー18-クラウン-6-エーテル、18-クラウン-6-エーテルが一般的に用いられる。クラウンエーテルの使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して、通常0.005~2.0モル当量、好ましくは、0.01~1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

#### 【0130】

また、本発明の酸化反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を使用できる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアルカノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類およびアセトンが好ましい。

#### 【0131】

本発明の前記酸化反応において、化学式(30)もしくは化学式(33)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いてポリヒドロキシアルカノエート及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエートのみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させて



もよい。こつには、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を先に仕込んでおき、続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき続いてポリヒドロキシアルカノエートを連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。

【0132】

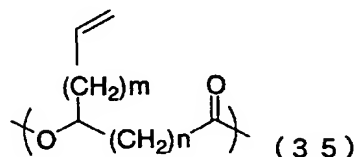
反応温度は、通常 $-40 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ とするのがよい。反応時間は、化学式(30)もしくは化学式(33)で示すユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2～48時間とするのがよい。

【0133】

なお、本発明で示す化学式(35)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートから酸化反応により化学式(36)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造する方法は、上記記載の酸化反応を適用することができ、これは、本発明の新規の製造方法である。

【0134】

【化50】

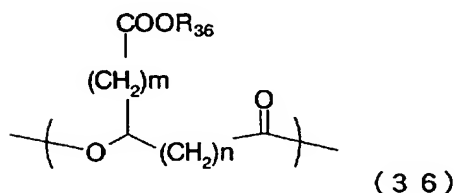


【0135】

(式中、mは1及び2の何れかであり、nは0である。)

【0136】

【化51】



【0137】

(式中、 $R_{36}$ は、水素、または、塩を形成する基である。また、mは1及び2の何れかであり、nは0である。)

本発明における化学式(31)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートからその側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により化学式(29)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造する方法及び、化学式(34)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートからその側鎖エステル部分を酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法、或いは接触還元を含む水素化分解する方法により化学式(32)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造する方法について詳しく述べる。

【0138】

酸またはアルカリの存在下に加水分解する方法を用いる場合、溶媒として水溶液中また

は、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、シメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの水親和性の有機溶媒中において、塩酸、硫酸、硝酸、或いはリン酸などの無機酸類の水溶液あるいはトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸を用いるか或いは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水性苛性アルカリ類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ類の水溶液、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどの金属アルコキシド類のアルコール溶液を用いておこなうことができる。反応温度は、通常0～40℃、好ましくは0～30℃とするのがよい。反応時間は、通常0.5～48時間とするのがよい。但し、酸またはアルカリにより加水分解した場合、何れにおいても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合がある。

#### 【0139】

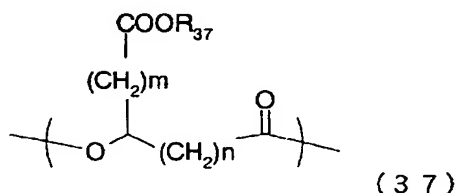
接触還元を含む水素化分解する方法を用いてカルボン酸を得る方法を用いる場合、下記の如く行われる。即ち、適宜な溶媒中において、-20℃～使用溶媒の沸点、好ましくは、0～50℃の範囲の温度で、還元触媒存在下、水素を常圧又は、加圧下で作用させて接触還元をおこなう。使用溶媒としては、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、酢酸エチル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ピリジン、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。また、上記の混合溶媒として用いることもできる。還元触媒としては、パラジウム、白金、ロジウムなどの単独または担体に担持された触媒またはラネーニッケルなどが用いられる。反応時間は、通常0.5～72時間とするのがよい。このようにして生成した化学式(29)もしくは化学式(32)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを含む反応液は、ろ過により触媒を除去し、蒸留などにより溶媒を除去することで粗製のポリマーとして回収される。ここで得られた化学式(29)もしくは化学式(32)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、必要ならば、単離精製することができる。この単離精製方法としては、特に制限はなく、化学式(29)もしくは化学式(32)に示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートに不溶な溶媒を用いて再沈殿する方法、カラムクロマトグラフィーによる方法、透析法などを用いることができる。但し、接触還元を用いた場合においても主鎖のエステル結合も切断され、分子量低下が認められる場合もある。

#### 【0140】

また、本発明の化学式(5)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(37)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(38)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、エステル化剤を用いてエステル化することで製造できる。

#### 【0141】

##### 【化52】



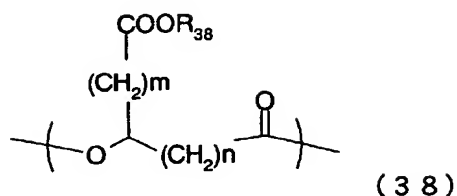
#### 【0142】

(式中、R<sub>37</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基、あるいは、糖類を有する置換基である。nは、0～4から選ばれた整数であり、nが0である場合、mは2～8から選ばれた整数である。また、nが、2～4から選ばれる整数である場合、mは、0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>37</sub>、m

及びnは、甘ーワード母に独立して上記の意味を表す。）

【0143】

【化53】



【0144】

(式中、 $R_{38}$ は、水素、または塩を形成する基である。nは、0～4から選ばれた整数であり、nが0である場合、mは2～8から選ばれた整数である。また、nが、2～4から選ばれる整数である場合、mは、0～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、 $R_{38}$ 、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

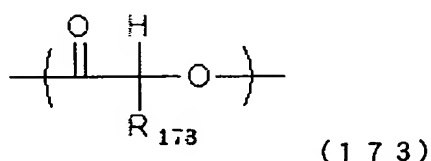
用いられるエステル化剤としては、ジアゾメタン及びDMFジメチルアセタール類を用いることができる。例えば、化学式(38)に示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、DMFジメチルアセタール、DMFジエチルアセタール、DMFジプロピルアセタール、DMFジイソプロピルアセタール、DMFーnーブチルアセタール、DMFーtertーブチルアセタール、またはDMFジネオペンチルアセタールなどと容易に反応し、対応するエステルを与える。また、アルコール類、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、secーブチルアルコール、tertーブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコールなど、糖構造を導入するための糖類、例えば、Dーグルコース、Dーフルクトース、その他の糖類などとの反応を、酸触媒、または、DCCなどの縮合剤を用いた方法により行うことで、エステル化されたポリヒドロキシアルカノエートが得られる。

【0145】

また、本発明では、化学式(173)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と、化学式(169)で示す化合物とを反応させる工程を経ることにより化学式(175)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを製造することができる。

【0146】

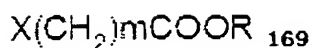
【化54】



【0147】

(式中、 $R_{173}$ は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である)

【0148】



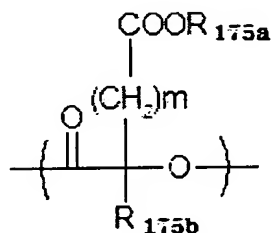
(169)

【0149】

(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。Xは、ハロゲン原子である。R<sub>169</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。)

【0150】

【化56】



(175)

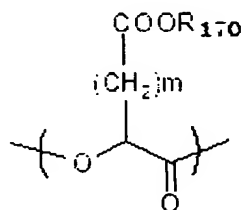
【0151】

(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。R<sub>175a</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。R<sub>175b</sub>は、水素原子、直鎖または分岐状のアルキル基、アリール基、アリール基で置換されていてもよいアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>175a</sub>、R<sub>175bb</sub>及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

より詳しくは、化学式(175)において、R<sub>Hb</sub>が水素原子であり、化学式(170)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(168)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを用い、塩基と反応させる工程と、前記工程で得られた化合物と化学式(169)で示す化合物とを反応させる工程とを経ることにより製造することができる。

【0152】

【化57】



(170)

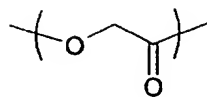
【0153】

(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。R<sub>170</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、

R<sub>170</sub>及びIIIは、骨格に独立して上記の意味を表す。

【0154】

【化58】



(168)

【0155】

【化59】



(169)

【0156】

(式中、mは、0～8から選ばれる整数である。Xは、ハロゲン原子である。R<sub>169</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。)

化学式(169)で示される化合物としては、クロロギ酸メチル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸プロピル、クロロギ酸イソプロピル、クロロギ酸ブチル、クロロギ酸シクロヘキシル、クロロギ酸ベンジル、ブロモギ酸メチル、ブロモギ酸エチル、ブロモギ酸プロピル、ブロモギ酸イソプロピル、ブロモギ酸ブチル、ブロモギ酸シクロヘキシル、ブロモギ酸ベンジル、クロロ酢酸メチル、クロロ酢酸エチル、クロロ酢酸プロピル、クロロ酢酸イソプロピル、クロロ酢酸ブチル、クロロ酢酸シクロヘキシル、クロロ酢酸ベンジル、ブロモ酢酸メチル、ブロモ酢酸エチル、ブロモ酢酸プロピル、ブロモ酢酸イソプロピル、ブロモ酢酸ブチル、ブロモ酢酸シクロヘキシル、ブロモ酢酸ベンジル、3-クロロプロピオン酸メチル、3-クロロプロピオン酸エチル、3-クロロプロピオン酸プロピル、3-クロロプロピオン酸イソプロピル、3-クロロプロピオン酸ブチル、3-クロロプロピオン酸シクロヘキシル、3-クロロプロピオン酸ベンジル、3-ブロモプロピオン酸メチル、3-ブロモプロピオン酸エチル、3-ブロモプロピオン酸プロピル、3-ブロモプロピオン酸イソプロピル、3-ブロモプロピオン酸ブチル、3-ブロモプロピオン酸シクロヘキシル、3-ブロモプロピオン酸ベンジル、4-クロロ酪酸メチル、4-クロロ酪酸エチル、4-クロロ酪酸プロピル、4-クロロ酪酸イソプロピル、4-クロロ酪酸ブチル、4-クロロ酪酸シクロヘキシル、4-クロロ酪酸ベンジル、4-ブロモ酪酸メチル、4-ブロモ酪酸エチル、4-ブロモ酪酸プロピル、4-ブロモ酪酸イソプロピル、4-ブロモ酪酸ブチル、4-ブロモ酪酸シクロヘキシル、4-ブロモ酪酸ベンジル、5-クロロ吉草酸メチル、5-クロロ吉草酸エチル、5-クロロ吉草酸プロピル、5-クロロ吉草酸イソプロピル、5-クロロ吉草酸ブチル、5-クロロ吉草酸シクロヘキシル、5-クロロ吉草酸ベンジル、5-ブロモ吉草酸メチル、5-ブロモ吉草酸エチル、5-ブロモ吉草酸プロピル、5-ブロモ吉草酸イソプロピル、5-ブロモ吉草酸ブチル、5-ブロモ吉草酸シクロヘキシル、5-ブロモ吉草酸ベンジル、6-クロロヘキサ酸メチル、6-クロロヘキサ酸エチル、6-クロロヘキサ酸プロピル、6-クロロヘキサ酸イソプロピル、6-クロロヘキサ酸ブチル、6-クロロヘキサ酸シクロヘキシル、6-クロロヘキサ酸ベンジル、6-ブロモヘキサ酸メチル、6-ブロモヘキサ酸エチル、6-ブロモヘキサ酸プロピル、6-ブロモヘキサ酸イソプロピル、6-ブロモヘキサ酸ブチル、6-ブロモヘキサ酸シクロヘキシル、6-ブロモヘキサ酸ベンジル、7-クロロヘプタン酸メチル、7-クロロヘプタン酸エチル、7-クロロヘプタン酸プロピル、7-クロロヘプタン酸イソプロピル、7-クロロヘプタン酸ブチル、7-クロロヘプタン酸シクロヘキシ

ル、1-クロロヘプタン酸ペンシル、1-ブロモヘプタン酸ペンシル、1-クロロヘプタン酸エチル、7-ブロモヘプタン酸プロピル、7-ブロモヘプタン酸イソプロピル、7-ブロモヘプタン酸ブチル、7-ブロモヘプタン酸シクロヘキシル、7-ブロモオクタン酸ペンシル、8-クロロオクタン酸メチル、8-クロロオクタン酸エチル、8-クロロオクタン酸プロピル、8-クロロオクタン酸イソプロピル、8-クロロオクタン酸ブチル、8-クロロオクタン酸シクロヘキシル、8-クロロオクタン酸ペンシル、8-ブロモオクタン酸メチル、8-ブロモオクタン酸エチル、8-ブロモオクタン酸プロピル、8-ブロモオクタン酸イソプロピル、8-ブロモオクタン酸ブチル、8-ブロモオクタン酸シクロヘキシル、8-ブロモオクタン酸ペンシル、9-クロロノナン酸メチル、9-クロロノナン酸エチル、9-クロロノナン酸プロピル、9-クロロノナン酸イソプロピル、9-クロロノナン酸ブチル、9-クロロノナン酸シクロヘキシル、9-クロロノナン酸ペンシル、9-ブロモノナン酸メチル、9-ブロモノナン酸エチル、9-ブロモノナン酸プロピル、9-ブロモノナン酸イソプロピル、9-ブロモノナン酸ブチル、9-ブロモノナン酸シクロヘキシル、9-ブロモノナン酸ペンシル等があげられる。

#### 【0157】

本発明における化学式(168)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと化学式(169)で示す化合物との反応について詳しく述べる。

#### 【0158】

本発明は、ポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基に、化学式(169)で示される化合物を付加反応することで達成される。具体的には、付加反応の条件下で、化学式(168)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、化学式(168)に示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートのポリマー主鎖中のカルボニル基の隣にある $\alpha$ -メチレン基をアニオン形成できる塩基とを反応させ、引き続き、化学式(169)で示す化合物とを反応させることにより達成される。また、本発明において、用いる化学式(169)で示す化合物の使用量は、化学式(168)に示すユニットに対して0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

#### 【0159】

本発明の反応で使用される溶媒は、反応に不活性な溶媒であり、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、リグロイン又は石油エーテルのような脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン又はキシレンのような芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類；あるいは、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジノン又はヘキサメチルホスホロトリアミドのようなアミド類であり、好ましくは、テトラヒドロフランである。

#### 【0160】

反応は塩基の存在下で行われる。使用される塩基としては、メチルリチウム、ブチルリチウムのようなアルキルリチウム類；リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドのようなアルカリ金属ジシラジド類；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミドのようなリチウムアミド類であり、好ましくはリチウムジイソプロピルアミドである。また、本発明における塩基の使用量は、化学式(168)に示すユニットに対して、0.001~100倍モル量、好ましくは、0.01~10倍モル量である。

#### 【0161】

本発明の方法において、反応温度は、通常-78℃~40℃であり、好ましくは-78℃~30℃である。

#### 【0162】

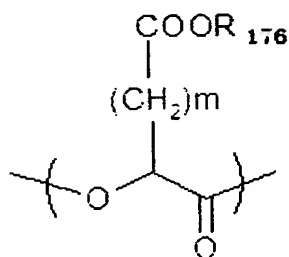
本発明の方法において、反応時間は通常、通常10分間~24時間の範囲である。特に、10分間~4時間が好ましい。

【 0 1 6 3 】

本発明の方法において、化学式（１７２）のうち、化学式（５）に含まれる化学式（１７６）の化合物については、本発明の新規化合物及びその新規化合物を製造する方法が含まれる。化学式（１７７）については、本発明の新規製造方法である。

【 0 1 6 4 】

【化 6 0】



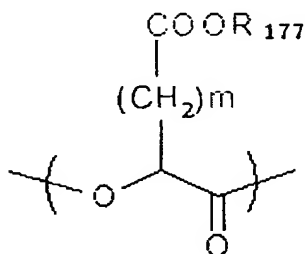
(176)

【 0 1 6 5 】

（式中、mは、２～８から選ばれる整数である。R<sub>176</sub>は、炭素数１～１２の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>176</sub>及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

【 0 1 6 6 】

【化 6 1】



(177)

【 0 1 6 7 】

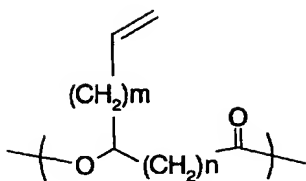
（式中、mは、０～１から選ばれる整数である。R<sub>177</sub>は、炭素数１～１２の直鎖または分岐状のアルキル基、あるいは、アラルキル基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>177</sub>及びmは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。）

（化学式（６）で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートの製造方法について）

（Ａ）分子環状ジエステルから化学式（６）で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを得る製造法について

本発明の化学式（６）で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式（３９）で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、化学式（８）で示される化合物もしくは化学式（１０）で示される化合物を触媒の存在下で重合することにより製造できる。

【 0 1 6 8 】



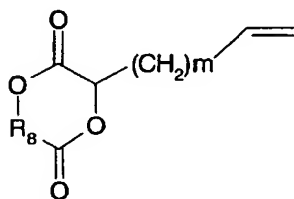
(39)

【0169】

(式中、mは2～8から選ばれた整数であり、nは、0である。複数のユニットが存在する場合、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0170】

【化63】



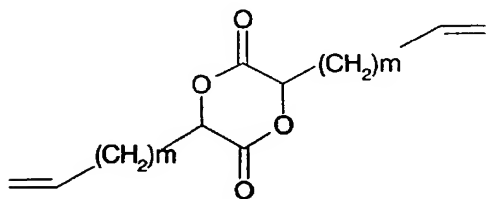
(8)

【0171】

(R<sub>8</sub>は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である)、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されているもよい炭素数1～5のアルキリデン基である。mは2～8から選ばれる整数である。)

【0172】

【化64】



(10)

【0173】

(mは2～8から選ばれる整数である。)

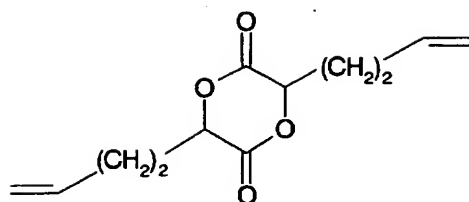
この化学式(8)に示される化合物は、本発明における新規化合物である。本発明の新規化合物(8)に含まれる化合物の一つである化合物(10)の合成法について説明する。

(ア) 新規分子環状ジエステルの製造方法について

新規化合物(10)の一つである、m=2の化学式(40)で示される化合物は、

【0174】





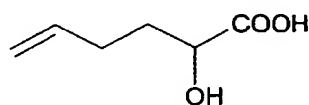
(40)

【0175】

化学式(41)で示される2-ヒドロキシ-5-ヘキセン酸の脱水縮合により、得ることができる。

【0176】

【化66】



(41)

【0177】

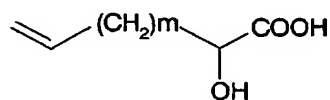
例えば、Deane Stark trapを備えた、反応装置を用い、化合物(41)とp-トルエンスルホン酸などの脱水縮合が進行する触媒とを、トルエン中窒素雰囲気下で24時間以上、共沸脱水を行い、Deane Stark trap中に溜まった水を適宜除去することで、化学式(40)で示される化合物を得ることができる。

【0178】

上記と同様の合成方法により、化学式(42)で示される化合物を用いることでそれに対応する化学式(10)に示される $m=3\sim 8$ の化合物についても合成することができる。

【0179】

【化67】

 $(m=3\sim 8)$  (42)

【0180】

以上のように製造された新規化合物(8)で示される分子環状ジエステルを用いて化学式(39)で示されるユニットを含むポリエステルの製造する工程へと移ることができる。

(イ) 分子環状ジエステルを用いたポリエステルの製造方法について

本発明の新規化合物(8)で示される分子環状ジエステルを用いた化学式(39)で示されるユニットを含むポリエステルの製造では、重合方法については、特に制限はなく、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法などを採択することができる。また、重合溶媒を用いる場合は、その溶媒は特に限定されず、例えば炭素数5～18の脂肪族炭化水素や環式炭化水素、炭素数6～20の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、テトラヒドロフラン、クロロホルム、オルトジクロロベンゼン、ジオキサンなどを用いることができる。

【0181】

本発明において、触媒に使用する触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、フッ化第一スズ、酢酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、その他のスズ塩が挙げられる。また、トリエトキシアルミニウム、トリ- $n$ -プロポキシアルミニウム、トリ- $i$ s $o$ -プロポキシアルミニウム、トリ- $n$ -ブトキシアルミニウム、トリ- $i$ s $o$ -ブトキシアルミニウム、塩化アルミニウム、ジ- $i$ s $o$ -プロピル亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛、テトラ- $n$ -プロポキシチタン、テトラ- $n$ -ブトキシチタン、テトラ- $n$ -ブトキシチタン、テトラ- $t$ -ブトキシチタン、三フッ化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。これらの触媒の使用量は、モノマー化合物の総量に対し、0.0001～10重量%の範囲であり、より好ましくは0.001～5重量%の範囲である。

#### 【0182】

本発明においては、開環重合に際し、重合開始剤として、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、脂肪族アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、 $p$ - $t$ er $t$ -ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの脂肪族アルコールは、用いられるアルコールの種類などの条件により若干の相違はあるが、通常、モノマーの総量に対し、0.01～10重量%の割合で用いられる。

#### 【0183】

本発明において、開環重合反応温度は、ポリマーの生成速度と生成したポリマーの熱分解温度を考慮して、100～200℃、好ましくは、120～180℃である。

#### 【0184】

本発明において、開環重合反応は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、あるいは減圧、もしくは加圧下で行ってもよく、その際、逐次、触媒、アルコールを添加してもかまわない。

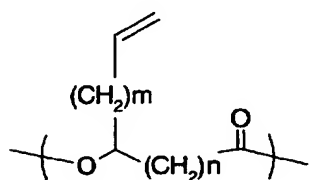
#### 【0185】

(B)  $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物から化学式(6)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを得る製造方法について

本発明の化学式(6)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(43)で示されるユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートは、化学式(12)で示される $\omega$ -ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物を触媒の存在下で重合することにより製造できる。

#### 【0186】

#### 【化68】



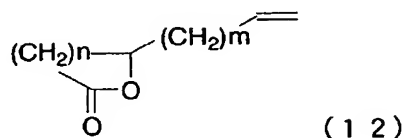
(43)

【0101】

(nは、2～4で選ばれる整数であり、nが2～3で選ばれる整数である場合、mは0～8から選ばれる整数である。nが4である場合、mは0、2～8から選ばれる整数である。複数のユニットが存在する場合、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

【0188】

【化69】



【0189】

(nは、2～4で選ばれる整数であり、nが2～3で選ばれる整数である場合、mは0～8から選ばれる整数である。nが4である場合、mは0、2～8から選ばれる整数である。)

本発明のω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物である化学式(12)を用いた化学式(39)で示されるユニットを含むポリエステルの製造では、重合方法については、特に制限はなく、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法などを採択することができる。また、重合溶媒を用いる場合は、その溶媒は特に限定されず、例えば炭素数5～18の脂肪族炭化水素や環式炭化水素、炭素数6～20の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、テトラヒドロフラン、クロロホルム、オルトジクロロベンゼン、ジオキサンなどを用いることができる。

【0190】

本発明において、重合に使用する触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、フッ化第一スズ、酢酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、その他のスズ塩が挙げられる。また、トリエトキシアルミニウム、トリ-n-プロポキシアルミニウム、トリ-isopropoxyアルミニウム、トリ-n-ブトキシアルミニウム、トリ-isobutoxyアルミニウム、塩化アルミニウム、ジ-isopropyl亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタン、三フッ化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。好ましくは、ジ-isopropyl亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体を用いられる。

【0191】

これらの触媒の使用量は、モノマー化合物の総量に対し、0.0001～10重量%の範囲であり、より好ましくは0.001～5重量%の範囲である。

【0192】

本発明においては、開環重合に際し、重合開始剤として、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、脂肪族アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、p-terphenylアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることが

である。これらの脂肪族アルコールは、用いられるアルコールの種類はこの本件により若干の相違はあるが、通常、モノマーの総量に対し、0.01～10重量%の割合で用いられる。本発明において、開環重合反応温度は、25～200℃の範囲であり、好ましくは50～200℃、より好ましくは100～180℃の範囲である。

#### 【0193】

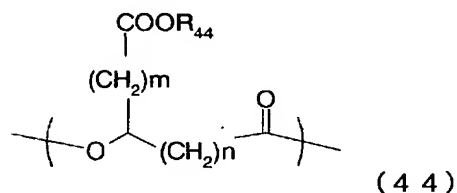
本発明において、開環重合反応は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気、あるいは減圧、もしくは加圧下で行ってもよく、その際、逐次、触媒、アルコールを添加してもかまわない。

#### 【0194】

一方、本発明の化学式(5)で示すユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートにおいて、化学式(44)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートは、出発原料として化学式(14)で示される新規化合物である環状ジエステル化合物を用い、開環重合することで製造することができる。

#### 【0195】

##### 【化70】

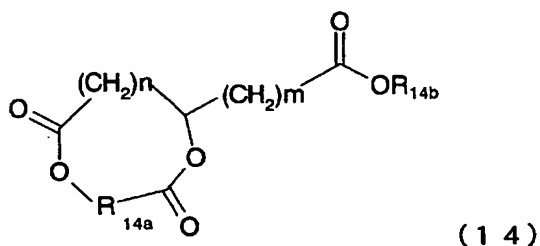


#### 【0196】

(式中、R<sub>44</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。nは、0、2、3、4から選ばれた整数であり、nが0である場合、mは2～8から選ばれた整数であり、nが2～4で選ばれる整数である場合、mは2～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>44</sub>、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

#### 【0197】

##### 【化71】



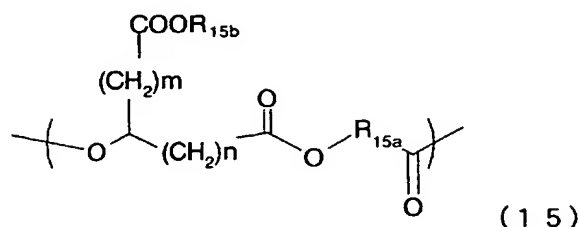
#### 【0198】

(式中、R<sub>14a</sub>は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアリレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である)、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、R<sub>14b</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。nは、0、2、3、4から選ばれた整数であり、nは0の場合、mは2～8から選ばれた整数であり、nは、2～4の場合、mは0～8から選ばれた整数である。)

この場合、形成されるポリヒドロキシアルカノエートのエーテルは、化学式(15)に示される繰り返し単位からなる構造をとる。

【0199】

【化72】



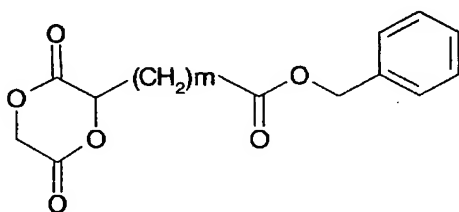
【0200】

(式中、R<sub>15a</sub>は、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1～2のアルキレン基である)、炭素数1～11の直鎖または分岐状のアルケニル基、あるいは、アリールで置換されていてもよい炭素数1～5のアルキリデン基であり、R<sub>15b</sub>は、炭素数1～12の直鎖または分岐状のアルキル基、アラルキル基である。nは、0、2、3、4から選ばれた整数であり、nは0の場合、mは2～8から選ばれた整数であり、nは、2～4の場合、mは0～8から選ばれた整数である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>15b</sub>、m及びnは、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

この化学式(14)に示される化合物は、本発明における新規化合物である。本発明の新規化合物(14)に含まれる化合物の一つである化学式(45)で示される化合物(45)の合成法について説明する。

【0201】

【化73】



(45)

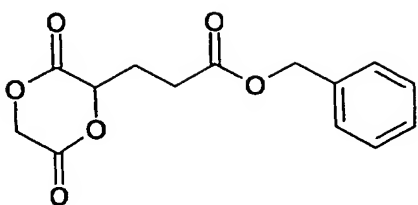
【0202】

(mは、2～8から選ばれる整数である。)

(ア) 新規分子環状ジエステルの製造方法について

本発明の新規化合物(14)に含まれる化合物の一つである化学式(45)で示す化合物の合成法について説明する。例えば、m=2である化学式(46)で示されるL-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチルー1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオンは、出発物質として、L-グルタミン酸から合成することができる。具体的には、L-グルタミン酸のγ位におけるカルボキシル基をベンジルアルコールを用いて、化学式(47)で示す化合物のようにエステル化する。次に、ジアゾ加水分解を行い、化学式(48)で示す化合物のようにアミノ基をヒドロキシル基に変換する。次いで、溶媒としてエーテル類や芳香族炭化水素、好ましくは、ジエチルエーテル下で、例えば、トリエチルアミンのような塩基の存在下、塩化プロモアセチルとカップリング反応を行い、化学式(49)で示す化合物を得る。更に、溶媒として、ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒下で、炭酸水素ナトリウムで分子内環化を行い、化学式(46)で示されるL-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチルー1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオンが得られる。

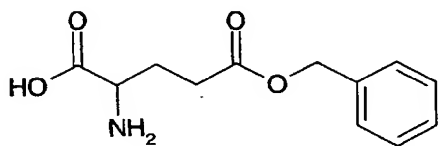
【化74】



(46)

【0204】

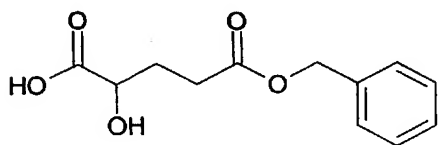
【化75】



(47)

【0205】

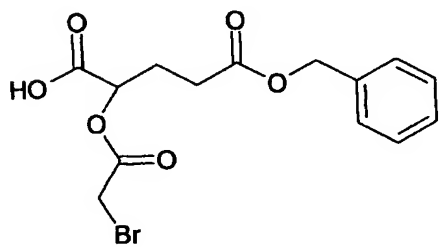
【化76】



(48)

【0206】

【化77】

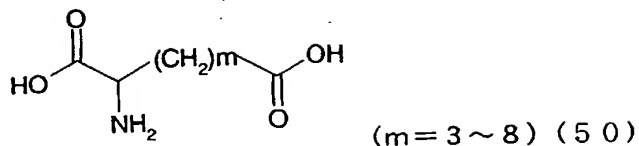


(49)

【0207】

上記と同様の合成方法により、化学式(50)で示され化合物を用いることでそれに対応する化学式(45)に示される $m=3\sim 8$ の化合物についても合成することができる。

【0208】



## 【0209】

以上のように製造された新規化合物(14)で示される分子環状ジエステルを用いて化学式(44)で示されるユニットを含むポリエステルを製造する工程へと移ることができる。

(イ)分子環状ジエステルを用いたポリエステルの製造方法について

本発明の新規化合物(14)で示される分子環状ジエステルを用いた化学式(44)で示されるユニットを含むポリエステルの製造では、重合方法については、特に制限はなく、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、塊状重合法などを採択することができる。また、重合溶媒を用いる場合は、その溶媒は特に限定されず、例えば炭素数5~18の脂肪族炭化水素や環式炭化水素、炭素数6~20の芳香族炭化水素などの不活性溶媒、テトラヒドロフラン、クロロホルム、オルトジクロロベンゼン、ジオキサンなどを用いることができる。

## 【0210】

本発明において、重合に使用する触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。例えば、二塩化スズ、四塩化スズ、フッ化第一スズ、酢酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、その他のスズ塩が挙げられる。また、トリエトキシアルミニウム、トリ-*n*-プロポキシアルミニウム、トリ-*i*so-プロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリ-*i*so-ブトキシアルミニウム、塩化アルミニウム、ジ-*i*so-プロピル亜鉛、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、塩化亜鉛、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、三フッ化アンチモン、酸化鉛、ステアリン酸鉛、四塩化チタン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテル錯体、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。これらの触媒の使用量は、モノマー化合物の総量に対し、0.0001~10重量%の範囲であり、より好ましくは0.001~5重量%の範囲である。

## 【0211】

本発明においては、開環重合に際し、重合開始剤として、公知の重合開始剤を用いることができる。具体的には、脂肪族アルコールはモノ、ジ、または多価アルコールのいずれでもよく、また飽和、もしくは不飽和であってもかまわない。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、ノナノール、デカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、*p*-ter-ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ノナンジオール、テトラメチレングリコール等の、ジアルコール、グリセロール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、エリスリトール等の多価アルコールおよび乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの脂肪族アルコールは、用いられるアルコールの種類などの条件により若干の相違はあるが、通常、モノマーの総量に対し、0.01~10重量%の割合で用いられる。

## 【0212】

本発明において、開環重合反応温度は、ポリマーの生成速度と生成したポリマーの熱分解温度を考慮して、100~200℃、好ましくは、120~180℃である。

## 【0213】

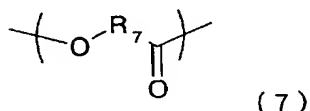
本発明において、両端基は至系、アルコール等の官能基は、あるいは加水、もしくは加圧下で行ってもよく、その際、逐次、触媒、アルコールを添加してもかまわない。

#### 【0214】

本発明にかかるポリヒドロキシアルカノエートは、先に示した化学式(1)、(5)あるいは(6)で示されるユニットを主体として構成されるが、機械特性、分解特性など物性を種々変化させるために、第2成分等を共重合させたコポリマーとしてもよい。例えば、化学式(7)で示されるユニットを更に分子中に含有させることができる。

#### 【0215】

##### 【化79】



#### 【0216】

(R<sub>7</sub>は、炭素数1~11の直鎖または分岐状のアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基(各アルキレン基はそれぞれ独立して炭素数が1~2のアルキレン基である)または、アリールで置換されていてもよい炭素数1~5のアルキリデン基である。複数のユニットが存在する場合、R<sub>7</sub>は、各ユニット毎に独立して上記の意味を表す。)

第2成分としての具体例としては、α-ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルやω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類を共重合させることができる。更に、具体的にはα-ヒドロキシカルボン酸の環状ジエステルとしては、グリコリド、ラクチド、α-ヒドロキシ酪酸、α-ヒドロキシイソ酪酸、α-ヒドロキシ吉草酸、α-ヒドロキシイソ吉草酸、α-ヒドロキシ-α-メチル酪酸、α-ヒドロキシカプロン酸、α-ヒドロキシイソカプロン酸、α-ヒドロキシ-β-メチル吉草酸、α-ヒドロキシヘプタン酸、マンデル酸、β-フェニル乳酸等の分子間環状ジエステルが挙げられる。また、不斉炭素を有するものは、L体、D体、ラセミ体、メソ体のいずれでもよい。また、環状ジエステルは異なるα-オキシ酸分子同士により形成されるものであっても一向に構わない。具体的には、グリコール酸と乳酸の間の環状ジエステルであり、3-メチルー2,5-ジケトー1,4-ジオキサソランなどが挙げられる。また、ω-ヒドロキシカルボン酸の分子内閉環化合物であるラクトン類としては、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、β-イソバレロラクトン、β-カプロラクトン、β-イソカプロラクトン、β-メチルーβ-バレロラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、δ-カプロラクトン、11-オキシデカン酸ラクトン、p-ジオキサソラン、1,5-ジオキセパン-2-オン等の分子内閉環化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0217】

重合によって得られるポリヒドロキシアルカノエートの数平均分子量は、重合触媒の種類や量、重合温度、重合時間などの条件を変えることで種々の分子量のものが得られるが、1000~1000000が好ましい。

#### 【0218】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの分子量は、相対分子量、絶対分子量として測定可能である。簡便にたとえばGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)などにより測定できる。具体的なGPCの測定方法としては、予め上記ポリヒドロキシアルカノエートを可溶性溶媒に溶解し、同様の移動相で測定する。検出器としては、示差屈折検出器(RI)または紫外検出器(UV)など測定するポリヒドロキシアルカノエートに合わせて用いることができる。試料(ポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなど)との



相対比較として分子量が示される。溶媒としては、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、クロロホルム、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、ヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）などポリマーが可溶なものから選択すればよい。極性溶媒の場合には、塩添加により測定することもできる。

#### 【0219】

また、本発明においては、上記のようにして測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比率（ $M_w/M_n$ ）が、1～10の範囲内にある上記ポリヒドロキシアルカノエートを使用することが好ましい。

#### 【0220】

なお、本発明の化学反応における、反応溶媒、反応温度、反応時間、精製方法等は、上記の方法に限定されるものではない。

#### 【実施例】

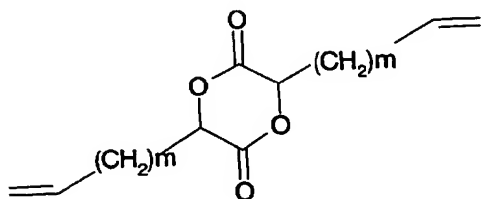
##### 【0221】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明の方法は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

##### （実施例1）

##### 【0222】

##### 【化80】



(10)

##### 【0223】

（ $m$ は2～8から選ばれる整数である。）

[2-ヒドロキシ-5-ヘキセン酸から化学式（10）で $m=2$ で示される 3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンの合成]

還流冷却器、Dean-Starkトラップをつけた1Lフラスコ中に2-ヒドロキシ-5-ヘキセン酸 3.0g、トルエン400ml及びp-トルエンスルホン酸 30mgを加え、窒素雰囲気下で還流した。トラップに溜まった水は随時取り除いた。72時間還流した後冷却した。10ml飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で2回洗浄した後、得られた粗製物を酸化亜鉛存在下で減圧蒸留することで目的とする3,6-ジ( $\omega$ -ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを1.06g（収率41%）得た。

得られた化合物の構造を特定するため、以下の条件でNMR分析を行った。

<測定機器> FT-NMR: Bruker DPX400

共鳴周波数:  $^1H=400MHz$

<測定条件> 測定核種:  $^1H$

使用溶媒: DMSO- $d_6$

測定温度: 室温

その結果、得られた化合物は、目的とする3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンであることを確認した。

##### 【0224】

##### （実施例2）

2-ヒドロキシ-6-ヘプテン酸から化学式（10）で $m=3$ で示される3,6-ジ(4-ペンテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンの合成

実施例 1 で 2-ヒドロキシ-5-ヘキセン酸の代わりに 2-ヒドロキシ-7-オクテン酸を用いた以外は同様の方法により行い、3,6-ジ(4-ペンテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを 1.10 g (収率 42%) 得た。

得られた化合物の構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、目的とする 3,6-ジ( $\omega'$ -ペンテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンであることを確認した。

#### 【0225】

##### (実施例 3)

2-ヒドロキシ-7-オクテン酸から化学式 (10) で  $m=4$  で示される 3,6-ジ(5-ヘキセニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンの合成

実施例 1 で 2-ヒドロキシ-5-ヘキセン酸の代わりに 2-ヒドロキシ-7-オクテン酸を用いた以外は同様の方法により行い、3,6-ジ(5-ヘキセニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを 1.05 g (収率 40%) 得た。得られた化合物の構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、目的とする 3,6-ジ(5-ヘキセニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンであることを確認した。

#### 【0226】

##### (実施例 4)

2-ヒドロキシ-8-ノネン酸から化学式 (10) で  $m=4$  で示される 3,6-ジ(6-ヘプテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンの合成

実施例 1 で 2-ヒドロキシ-5-ヘキセン酸の代わりに 2-ヒドロキシ-8-ノネン酸を用いた以外は同様の方法により行い、3,6-ジ( $\omega'$ -ヘプテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを 1.07 g (収率 40%) 得た。得られた化合物の構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、目的とする 3,6-ジ(6-ヘプテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンであることを確認した。

#### 【0227】

##### (実施例 5)

2-ヒドロキシ-4-ペンテン酸から化学式 (10) で  $m=1$  で示される 3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンの合成

実施例 1 で 2-ヒドロキシ-5-ヘキセン酸の代わりに 2-ヒドロキシ-4-ペンテン酸を用いた以外は同様の方法により行い、3,6-ジ( $\omega'$ -プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを 1.09 g (収率 43%) 得た。得られた化合物の構造を特定するため、実施例 1 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、目的とする 3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンであることを確認した。

#### 【0228】

##### (実施例 6)

[3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 1.12 g (5.0 mmol)、0.01 M のオクチル酸スズ (2-エチルヘキサン酸スズ) のトルエン溶液

2 ml、0.01 M の p-tert-ブジルアルコールのトルエン溶液 2 ml を重合アンブルに装入し、1 時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1 時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの 10 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.95 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、以下の条件で NMR 分析を行った。

<測定機器> FT-NMR: Bruker DPX400

共鳴周波数:  $^1\text{H}=400\text{MHz}$

<測定条件> 測定核種:  $^1\text{H}$

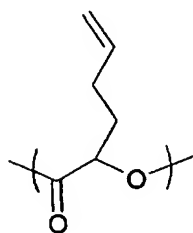
使用溶媒: TMS/ $\text{CDCl}_3$

測定温度: 室温

ての細末、下記化学式(51)に示す構造からなるポリヒドロキシルアルカノエートであることが確認された。

【0229】

【化81】



(51)

【0230】

また、得られたポリヒドロキシルアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 16500$ 、重量平均分子量  $M_w = 20000$  であった。

【0231】

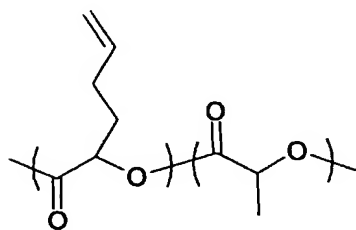
(実施例7)

[3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(3-ブテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.11g (0.5 mmol)、L-ラクチド 0.65g (4.5 mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.63g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(52)に示されるユニットを含むポリヒドロキシルアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9mol%、Bユニット91mol%であることが確認された。

【0232】

【化82】



A

B

(52)

【0233】

また、得られたポリヒドロキシルアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション

ン・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-  
GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。  
その結果、数平均分子量  $M_n=18200$ 、重量平均分子量  $M_w=24000$  であっ  
た。

#### 【0234】

##### （実施例8）

3,6-ジ(4-ペンテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを  
用いたポリエステル合成]

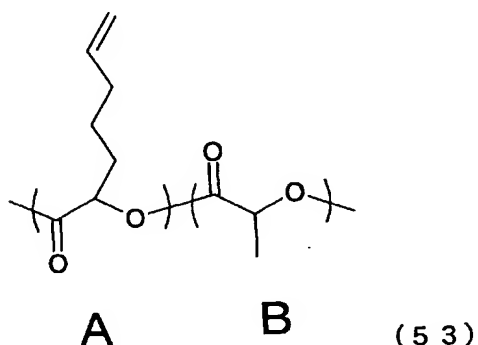
3,6-ジ(4-ペンテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.13g (0.  
5mmol)、L-ラクチド 0.65g (4.5mmol)、0.01Mのオクチル酸ス  
ズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-  
ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、  
窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間  
後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したク  
ロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することで  
ポリマーを0.66g得た。

#### 【0235】

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った  
結果、モノマーユニットとして、下記化学式(53)に示されるユニットを含むポリヒド  
ロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの  
割合は、Aユニット9mol%、Bユニット91mol%であることが確認された。

#### 【0236】

##### 【化83】



#### 【0237】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーシ  
ョン・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-  
GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。  
その結果、数平均分子量  $M_n=17800$ 、重量平均分子量  $M_w=24200$  であっ  
た。

#### 【0238】

##### （実施例9）

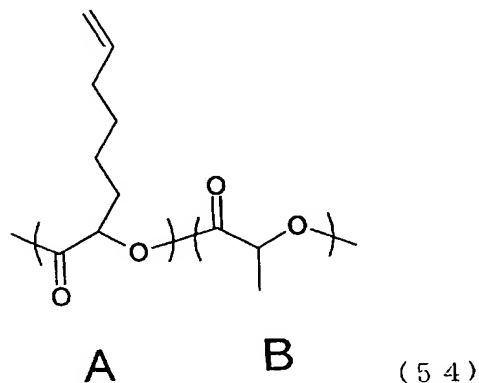
3,6-ジ(5-ヘキセニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを  
用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(5-ヘキセニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.14g (0.  
5mmol)、L-ラクチド 0.65g (4.5mmol)、0.01Mのオクチル酸ス  
ズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-  
ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、  
窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間

反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.62g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(54)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0239】

【化84】



【0240】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 16500$ 、重量平均分子量  $M_w = 21900$  であった。

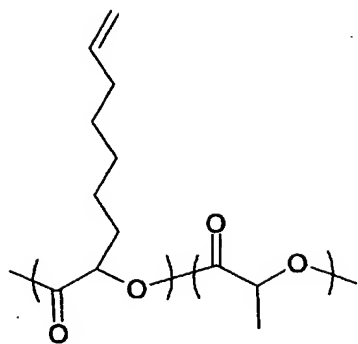
【0241】

(実施例10)

[3,6-ジ(6-ヘプテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(6-ヘプテニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.15g (0.5mmol)、L-ラクチド 0.65g (4.5mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.64g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(55)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット7mol%、Bユニット93mol%であることが確認された。

【0242】



A B (55)

## 【0243】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 15700$ 、重量平均分子量  $M_w = 21800$  であった。

## 【0244】

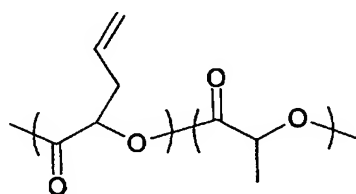
（実施例11）

3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成

3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.10 g (0.5 mmol)、L-ラクチド 0.65 g (4.5 mmol)、0.01 M のオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2 ml、0.01 M の p-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2 ml を重合アンプルに装入し、1 時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1 時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.65 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(56)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9 mol%、Bユニット91 mol%であることが確認された。

## 【0245】

【化 8 6】



A B (56)

## 【0246】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-

GEL Super HM-H、溶媒、クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17200$ 、重量平均分子量  $M_w = 22500$ であった。

#### 【0247】

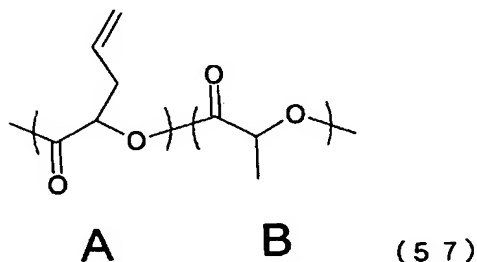
##### (実施例12)

[3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.98 g (5.0 mmol)、L-ラクチド 6.49 g (45.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 20 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 20 mlを重合アンプルに装入し、2時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを6.55 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(57)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9 mol%、Bユニット91 mol%であることが確認された。

#### 【0248】

##### 【化87】



#### 【0249】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17400$ 、重量平均分子量  $M_w = 23300$ であった。

#### 【0250】

##### (実施例13)

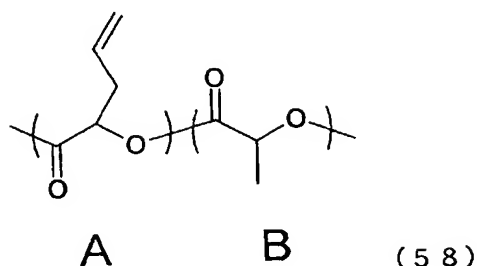
[3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.49 g (0.25 mmol)、L-ラクチド 0.68 g (4.75 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.64 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(58)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット41mol%、Bユニット59mol%であることが確認された。

【0251】

【化88】



【0252】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18000$ 、重量平均分子量  $M_w = 22500$  であった。

【0253】

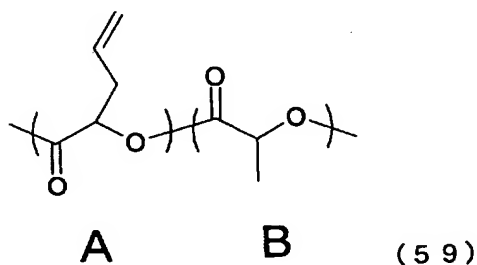
（実施例14）

3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成

3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.15g (0.75mmol)、L-ラクチド 0.61g (4.25mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.64g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(59)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット14mol%、Bユニット86mol%であることが確認された。

【0254】

【化89】



【0255】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18000$ 、重量平均分子量  $M_w = 22500$  であった。



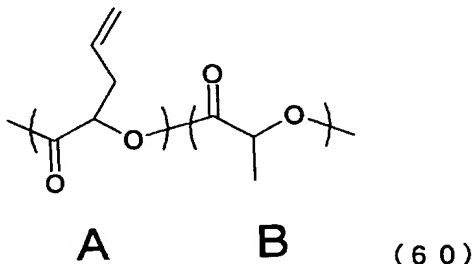
ン・プロマドノフノイ (GEL, 索ノーブルシ-0220、カラム, 索ノー 15R-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 15800$ 、重量平均分子量  $M_w = 19900$  であった。

( 实施例 15 )

[3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(2-ブロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.20 g (1.0 mmol)、L-ラクチド 0.58 g (4.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2 ml、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.62 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(60)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット18 mol%、Bユニット82 mol%であることが確認された。

## 【化 9 0】



【 0 2 5 8 】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 14700$ 、重量平均分子量  $M_w = 18600$  であった。

( 实施例 16 )

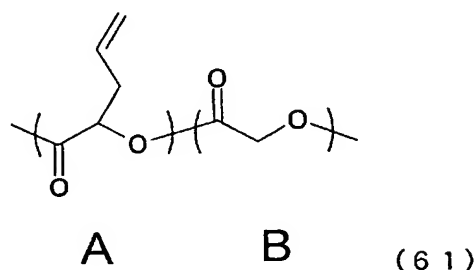
[3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びグリコリド(1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)を用いたポリエステル合成]

3,6-ジ(2-プロペニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.10g (0.5mmol)、グリコリド 0.52g (4.5mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.53g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の

本件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(61)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0260】

【化91】



【0261】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18500$ 、重量平均分子量  $M_w = 24200$  であった。

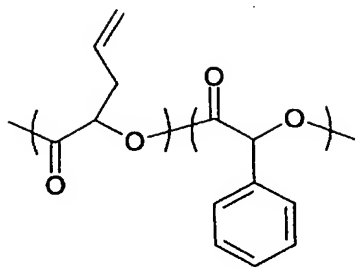
【0262】

（実施例17）

〔3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びマンデリド(3,6-ジフェニル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)を用いたポリエステル合成〕

3,6-ジ(2-プロベニル)-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.10g (0.5mmol)、マンデリド 1.21g (4.5mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 2ml、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 2mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。1時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.05g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(62)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0263】



A B (62)

【0264】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17000$ 、重量平均分子量  $M_w = 31500$  であった。

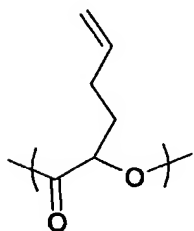
【0265】

（実施例18）

実施例6で合成した化学式（51）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0266】

【化93】



(51)

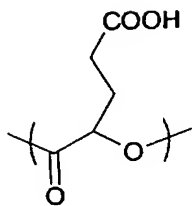
【0267】

実施例6で得られた化学式（51）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル3.54gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム2.82gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.48g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（63）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートで

のりとして用いられた。

【0268】

【化94】



(63)

【0269】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12400$ 、重量平均分子量  $M_w = 16200$  であった。

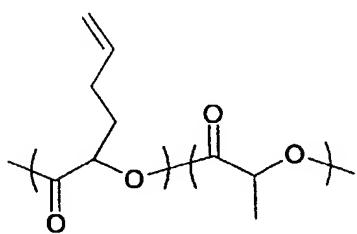
【0270】

（実施例19）

実施例7で合成した化学式（52）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0271】

【化95】



A

B

(52)

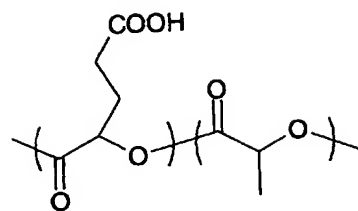
【0272】

実施例7で得られた化学式（52）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：9mol%、B：91mol%）0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.47gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.38gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF3mlに溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.44g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（64）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであること

分析した。

【0273】

【化96】



C D (64)

【0274】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 13200$ 、重量平均分子量  $M_w = 18200$  であった。

【0275】

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 31 mg 得た。

【0276】

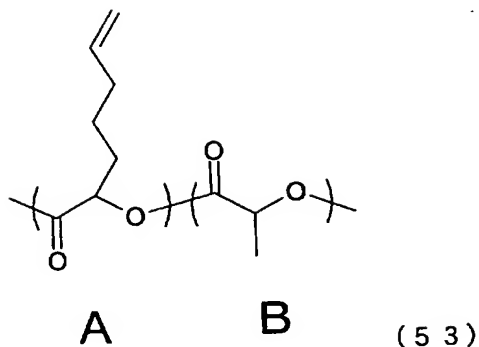
実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (64) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、8 mol %、D のユニットが、92 mol % の共重合体であることが確認された。

【0277】

（実施例 20）

実施例 8 で合成した化学式 (53) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0278】

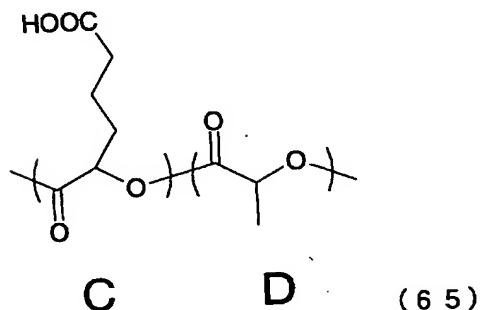


## 【0279】

実施例8で得られた化学式(53)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A: 9mol%、B: 91mol%) 0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.46gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.37gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.42g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(65)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0280】

## 【化98】



## 【0281】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 13000$ 、重量平均分子量  $M_w = 18100$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基

をメタノールに溶解することにより得られた。日時初め、ポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容量スラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 29 mg 得た。

【0282】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (65) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、8 mol %、D のユニットが、92 mol % の共重合体であることが確認された。

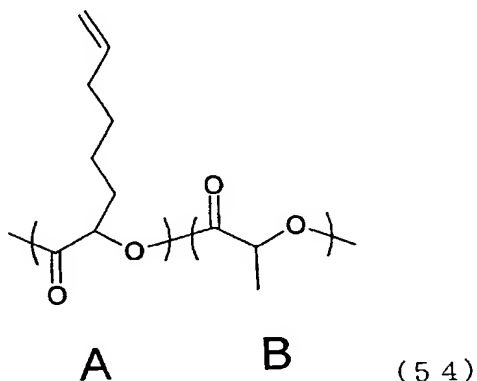
【0283】

(実施例 21)

実施例 9 で合成した化学式 (54) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0284】

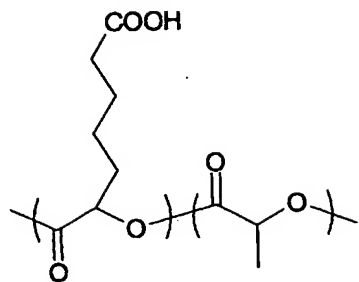
【化 99】



【0285】

実施例 9 で得られた化学式 (54) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (A: 8 mol %、B: 92 mol %) 0.50 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.40 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 0.32 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを 60 ml 加え、更に水 45 ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を pH=1 にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で 3 回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄し、更に水 50 ml で 3 回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF に溶解し、溶解に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.44 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 6 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (66) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0286】



C D (66)

【0287】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 11700$ 、重量平均分子量  $M_w = 16400$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを28mg得た。

【0288】

実施例6と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(66)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、8mol%、Dのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

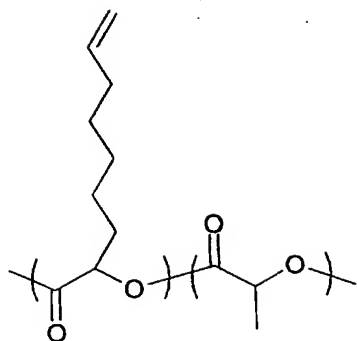
【0289】

(実施例22)

実施例10で合成した化学式(55)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0290】





A

B

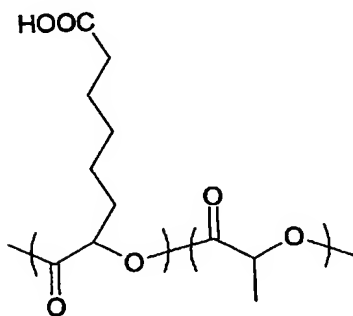
(55)

【0291】

実施例8で得られた化学式(55)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:7mol%、B:93mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.35gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.28gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.42g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(67)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0292】

【化102】



C

D

(67)

【0293】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GE L Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。

。その細末、数下均方ノ里  $MIW = 1.14 \times 10^5$ 、里下均方ノ里  $MIW = 1.05 \times 10^5$  であつた。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。

#### 【0294】

目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 30 mg 得た。

#### 【0295】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (67) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、7 mol %、D のユニットが、93 mol % の共重合体であることが確認された。

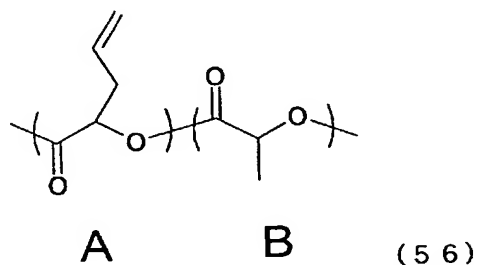
#### 【0296】

(実施例 23)

実施例 11 で合成した化学式 (56) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

#### 【0297】

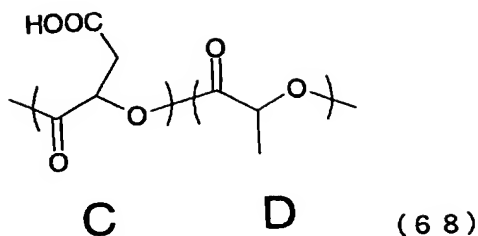
【化103】



#### 【0298】

実施例 11 で得られた化学式 (56) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (A: 9 mol %、B: 91 mol %) 0.50 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.48 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 0.38 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを 60 ml 加え、更に水 45 ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を pH=1 にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で 3 回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄し、更に水 50 ml で 3 回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF に溶解し、溶解に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.45 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 6 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (68) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0299】



【0300】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12800$ 、重量平均分子量  $M_w = 17700$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 29 mg 得た。

【0301】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (68) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、8 mol %、D のユニットが、92 mol % の共重合体であることが確認された。

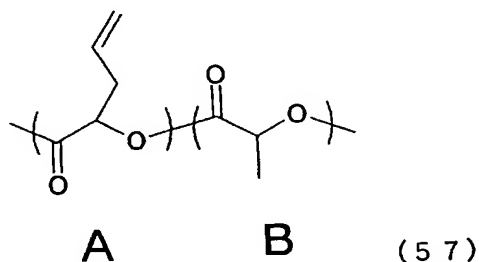
【0302】

（実施例 24）

実施例 12 で合成した化学式 (57) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0303】

【化105】



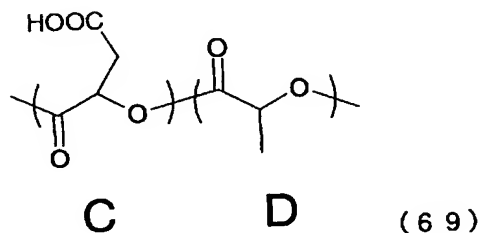
【0304】

実施例 12 で得られた化学式 (57) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：9 mol %、B：91 mol %）6.00 g をナスフラスコ中に加え、アセトン 360 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 60 ml、18-クラウン-6-エーテル 5.75 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カ

ソルムを、ソルムをソルムにソルムを加えて、ソルムにソルム時間攪拌し、次に至至に10時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを720ml加え、更に水540mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水600ml、メタノール600mlで洗浄し、更に水600mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを5.30g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(69)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0305】

【化106】



【0306】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 13200$ 、重量平均分子量  $M_w = 18300$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを28mg得た。

【0307】

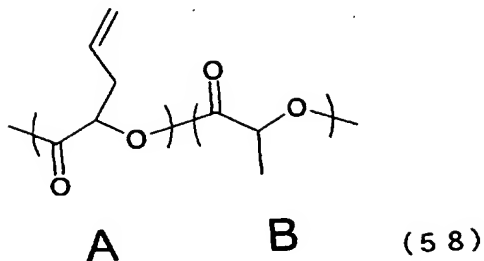
実施例6と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(69)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、8mol%、Dのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

【0308】

(実施例25)

実施例13で合成した化学式(58)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0309】

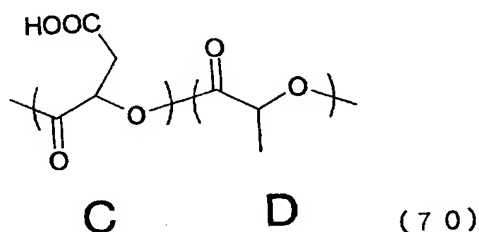


【0310】

実施例13で得られた化学式(58)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:4mol%、B:96mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.22gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.17gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.45g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(70)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0311】

【化108】



【0312】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12800$ 、重量平均分子量  $M_w = 16500$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後

、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で沈殿後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 29 mg 得た。

【0313】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (70) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、4 mol %、D のユニットが、96 mol % の共重合体であることが確認された。

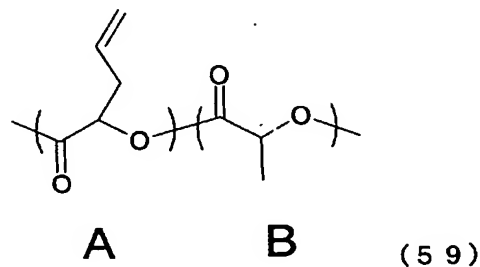
【0314】

(実施例 26)

実施例 14 で合成した化学式 (59) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0315】

【化109】

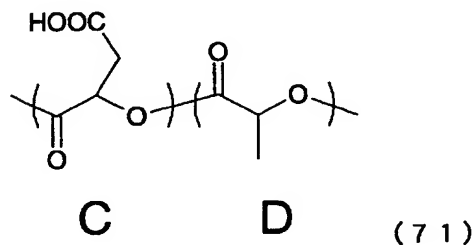


【0316】

実施例 14 で得られた化学式 (59) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (A: 14 mol %、B: 86 mol %) 0.50 g をナスフラスコに加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.73 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 0.58 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを 60 ml 加え、更に水 45 ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を pH=1 にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で 3 回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄し、更に水 50 ml で 3 回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF に溶解し、溶解に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.44 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 6 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (71) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0317】

【化110】



【0318】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミューション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10600$ 、重量平均分子量  $M_w = 13800$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容量フラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 27 mg 得た。

#### 【0319】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (71) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、13 mol %、D のユニットが、87 mol % の共重合体であることが確認された。

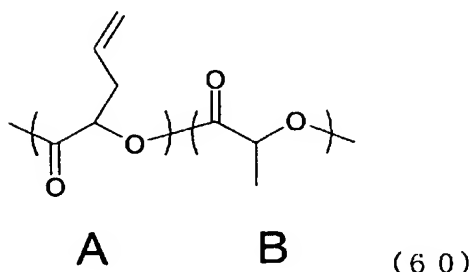
#### 【0320】

（実施例 27）

実施例 15 で合成した化学式 (60) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

#### 【0321】

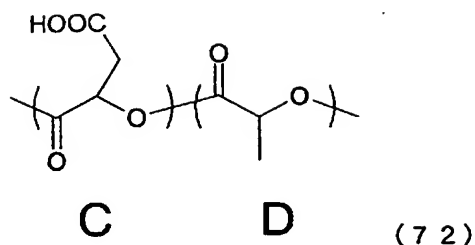
【化 111】



#### 【0322】

実施例 15 で得られた化学式 (60) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：18 mol %、B：82 mol %）0.50 g を容量フラスコ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.93 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 0.74 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを 60 ml 加え、更に水 45 ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を pH = 1 にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で 3 回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄し、更に水 50 ml で 3 回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF に溶解し、溶解に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.43 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 6 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (72) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0323】



【0324】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10100$ 、重量平均分子量  $M_w = 13200$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30mg を 100ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1ml、メタノール 0.7ml を加えて溶解した。これに 2mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 28mg 得た。

【0325】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (72) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、16mol%、D のユニットが、84mol% の共重合体であることが確認された。

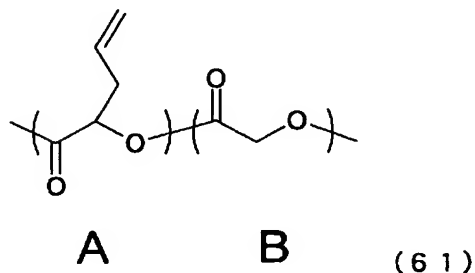
【0326】

（実施例 28）

実施例 16 で合成した化学式 (61) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0327】

【化 1 1 3】



【0328】

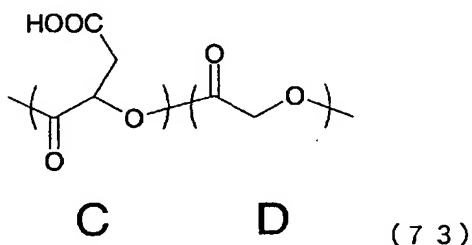
実施例 16 で得られた化学式 (61) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：10mol%、B：90mol%）0.50g をナスフラスコ中に加え、アセトン 30ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5ml、18-クラウン-6-エーテル 0.64g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリ



ンムロ、0.1gをツツ、ツ加えて、水浴中で2時間攪拌し、次に室温で10時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.44g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(73)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0329】

【化114】



【0330】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHL C-8220、カラム; 東ソー TSK-GE L Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 13200$ 、重量平均分子量  $M_w = 17700$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを30mg得た。

【0331】

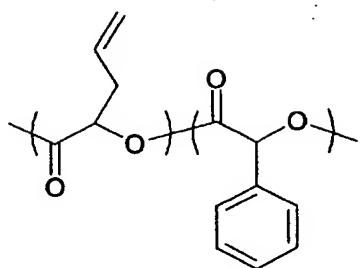
実施例6と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(73)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、9mol%、Dのユニットが、91mol%の共重合体であることが確認された。

【0332】

(実施例29)

実施例17で合成した化学式(62)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0333】



A

B

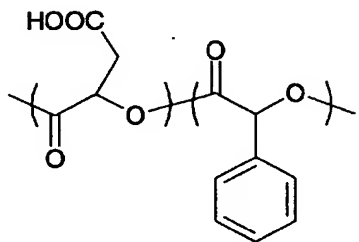
(62)

## 【0334】

実施例17で得られた化学式(62)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:8mol%、B:92mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.24gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.19gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.44g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(74)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0335】

【化116】



C

D

(74)

## 【0336】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12500$ 、重量平均分子量  $M_w = 24300$ であった。

## 【0337】

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチル

シラリシノノノノを用い、ポリヒドロキシアルカノエートの両末端に、カルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 29 mg 得た。

#### 【0338】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (74) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、7 mol %、D のユニットが、93 mol % の共重合体であることが確認された。

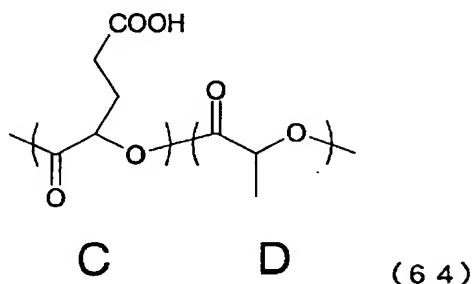
#### 【0339】

(実施例 30)

実施例 19 で合成した化学式 (64) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと 2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

#### 【0340】

【化 117】

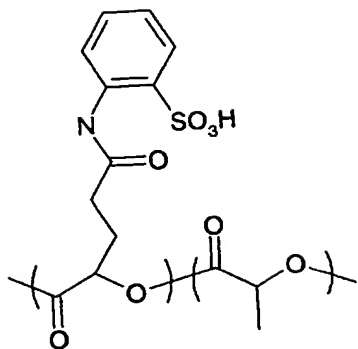


#### 【0341】

窒素雰囲気下、実施例 19 で得られた化学式 (64) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C: 8 mol %、D: 92 mol %) で合成したポリマーを 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.36 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.09 ml を加え、120℃で 6 時間加熱した。反応終了後、エタノール 150 ml に再沈殿して回収した。得られたポリマーを 1 N 塩酸を用いて 1 日間洗浄を行った後、1 日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを 0.32 g 得た。得られたポリマーの構造決定は、<sup>1</sup>H-NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種: <sup>1</sup>H; 使用溶媒: 重 DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR 測定を行った結果、カルボン酸に由来する 1695 cm<sup>-1</sup> のピークが減少し、新たに、1658 cm<sup>-1</sup> にアミド基に由来するピークが見られた。

<sup>1</sup>H-NMR の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (75) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0342】



E F (75)

【0343】

また、化学式(75)で示されるポリヒドロキシアлкаノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11300$ 、重量平均分子量 $M_w = 16000$ であった。

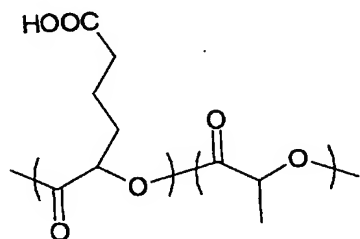
【0344】

(実施例31)

実施例20で合成した化学式(65)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0345】

【化119】



C D (65)

【0346】

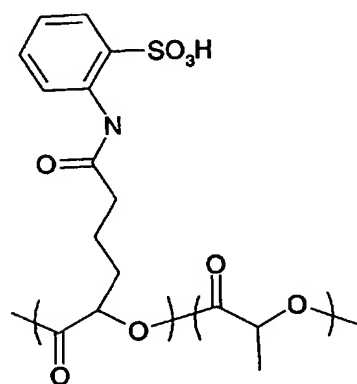
窒素雰囲気下、実施例20で得られた化学式(65)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.36gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.07mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.33g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400;

六响同収収・400016172、測定核性・1H、使用溶媒・重DMF50、測定温度・室温  
 )、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (76) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0347】

【化120】



E F (76)

【0348】

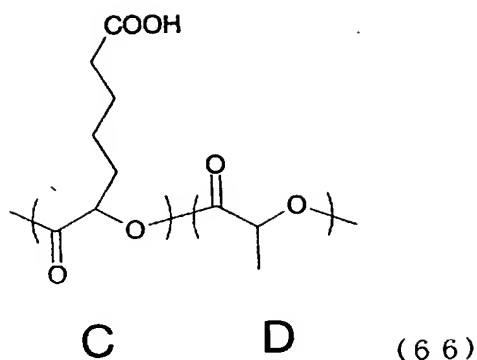
また、化学式 (76) で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 11500$ 、重量平均分子量  $M_w = 17300$  であった。

【0349】

(実施例32)

実施例21で合成した化学式 (66) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0350】



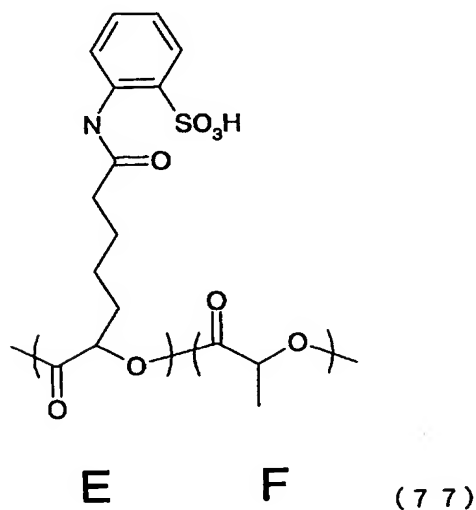
## 【0351】

窒素雰囲気下、実施例21で得られた化学式(66)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:8mol%、D:92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.35gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.06mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.34g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収(FT-IR)スペクトル(Nicolet AVATAR 360 FT-IR)により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(77)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0352】

## 【化122】



【0353】

また、化学式(77)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PL gel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10100$ 、重量平均分子量 $M_w = 14300$ であった。

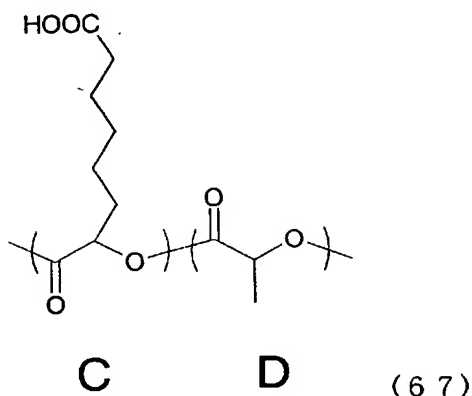
【0354】

(実施例33)

実施例22で合成した化学式(67)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0355】

【化123】

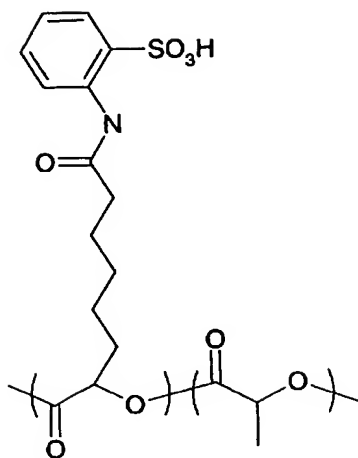


【0356】

窒素雰囲気下、実施例22で得られた化学式(67)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 7mol%、D: 93mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.31gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.92mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.33g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収(FT-IR)スペクトル(Nicolet AVATAR 360 FT-IR)により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(78)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0357】



E F (78)

## 【0358】

また、化学式(78)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 9900$ 、重量平均分子量 $M_w = 14400$ であった。

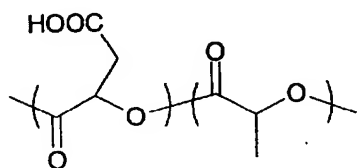
## 【0359】

(実施例34)

実施例23で合成した化学式(68)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

## 【0360】

【化125】



C D (68)

## 【0361】

窒素雰囲気下、実施例23で得られた化学式(68)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.37gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.32g得た。得られ

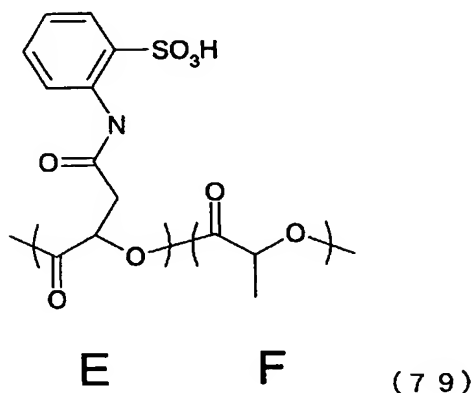


たポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  ( $^1\text{H-NMR}$ ・D I U K E I D I へ 4 0 0 , 共鳴周波数: 4 0 0 M H z ; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重 DMSO ; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (F T - I R) スペクトル (N i c o l e t A V A T A R 3 6 0 F T - I R) により分析を行った。I R 測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$  の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (79) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0362】

【化126】



【0363】

また、化学式 (79) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、E のユニットが、8 mol %、F のユニットが、92 mol % の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC ; 東ソー、カラム ; ポリマーラボラトリーズ P L g e l 5  $\mu$  M I X E D - C 、溶媒 ; DMF / L i B r 0.1 % (w / v) 、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 11800$ 、重量平均分子量  $M_w = 16600$  であった。

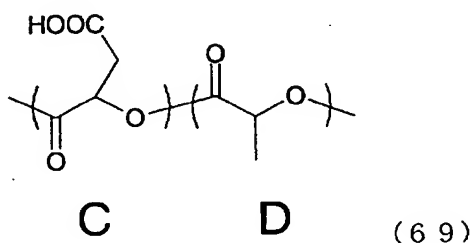
【0364】

(実施例 35)

実施例 24 で合成した化学式 (69) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと p-トルイジン-2-スルホン酸との縮合反応

【0365】

【化127】

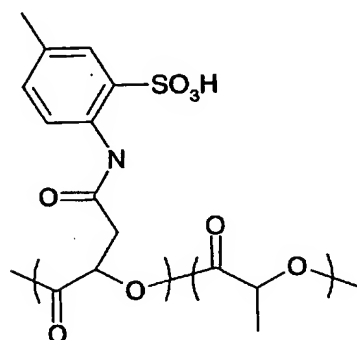


窒素雰囲気下、実施例 24 で得られた化学式 (69) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (C: 8 mol%, D: 92 mol%) で合成したポリマーを 0.40 g、p-トルイジン-2-スルホン酸 0.39 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.10 ml を加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール 150 ml に再沈殿して回収した。得られたポリマーを 1 N 塩酸を用いて 1 日間洗浄を行った後、1 日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを 0.33 g 得た。得られたポリマーの構造決定は、<sup>1</sup>H-NMR (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種: <sup>1</sup>H; 使用溶媒: 重 DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR 測定を行った結果、カルボン酸に由来する 1695 cm<sup>-1</sup> のピークが減少し、新たに、1658 cm<sup>-1</sup> にアミド基に由来するピークが見られた。

<sup>1</sup>H-NMR の結果より、p-トルイジン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (80) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0367】

【化128】



E F (80)

【0368】

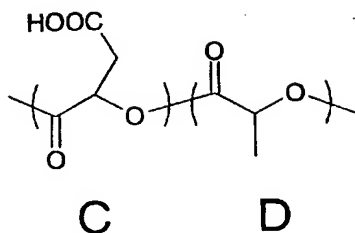
また、化学式 (80) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、E のユニットが、8 mol%、F のユニットが、92 mol% の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PL gel 5 μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 11000$ 、重量平均分子量  $M_w = 15700$  であった。

【0369】

(実施例 36)

実施例 24 で合成した化学式 (69) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと 4-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0370】



(69)

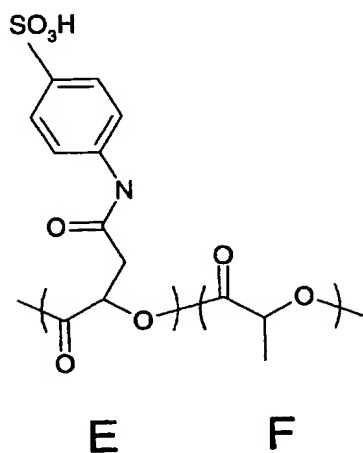
## 【0371】

窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、4-アミノベンゼンスルホン酸 0.37gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.31g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(81)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

## 【0372】

【化130】



(81)

## 【0373】

また、化学式(81)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED

一、溶媒、DMF / LiClO<sub>4</sub> 1.0 (W/V)、ホフマンアレン炭素ノリにより計測した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10700$ 、重量平均分子量 $M_w = 15700$ であった。

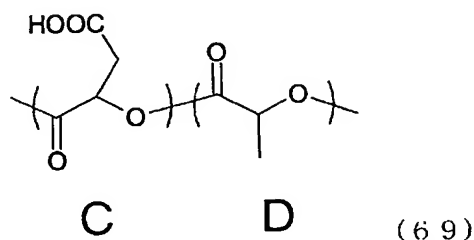
【0374】

(実施例37)

実施例24で合成した化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエートと3-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0375】

【化131】

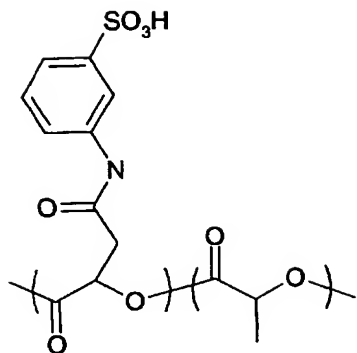


【0376】

窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエート共重合体(C: 8mol%, D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、3-アミノベンゼンスルホン酸 0.37gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.32g得た。得られたポリマーの構造決定は、<sup>1</sup>H-NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: <sup>1</sup>H; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収(FT-IR)スペクトル(Nicolet AVATAR 360 FT-IR)により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する1695 cm<sup>-1</sup>のピークが減少し、新たに、1658 cm<sup>-1</sup>にアミド基に由来するピークが見られた。

<sup>1</sup>H-NMRの結果より、3-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(82)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであることが確認された。

【0377】



E F (82)

## 【0378】

また、化学式(82)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PL gel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11300$ 、重量平均分子量 $M_w = 16200$ であった。

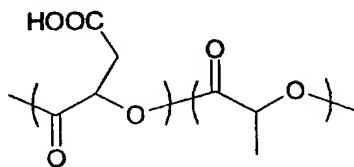
## 【0379】

(実施例38)

実施例24で合成した化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-メトキシアニリン-2-スルホン酸との縮合反応

## 【0380】

【化133】



C D (69)

## 【0381】

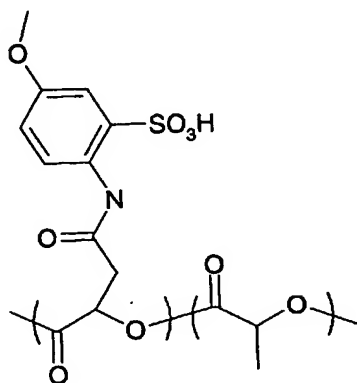
窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸 0.43gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.34g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet A

VAIARUOFI-IRノにより分析を行った。IR測定を行った和木、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(83)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0382】

【化134】



E F (83)

【0383】

また、化学式(83)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11000$ 、重量平均分子量 $M_w = 16100$ であった。

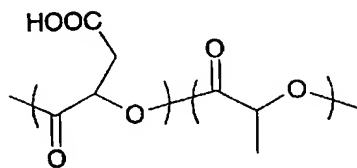
【0384】

(実施例39)

実施例24で合成した化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

【0385】

【化135】



C D (69)

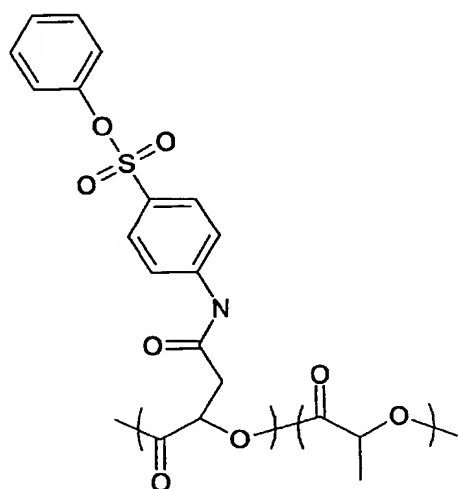
【0386】

至系券四八、大胞四の生で得られた化学式(83)で示されるモノマーからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.53gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.35g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(84)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0387】

【化136】



E F (84)

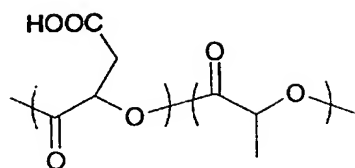
【0388】

また、化学式(84)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11500$ 、重量平均分子量 $M_w = 17100$ であった。

【0389】

(実施例40)

実施例24で合成した化学式(85)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応



C

D

(69)

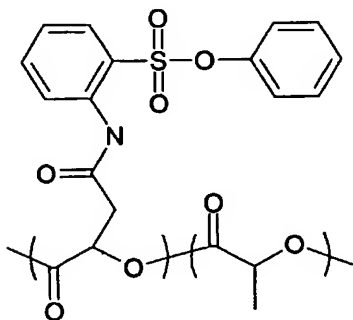
## 【0391】

窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:8mol%、D:92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.53gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、垂リン酸トリフェニル 1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.34g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(85)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0392】

【化138】



E

F

(85)

## 【0393】

また、化学式(85)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ



モノマー、カノム、ホリマー、ホリトラーヘ 1 と ヒ 1 の μ MI へ ヒ 1  
 -C、溶媒；DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11300$ 、重量平均分子量 $M_w = 16800$ であった。

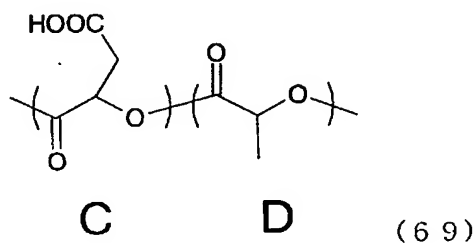
【0394】

(実施例41)

実施例24で合成した化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸との縮合反応

【0395】

【化139】

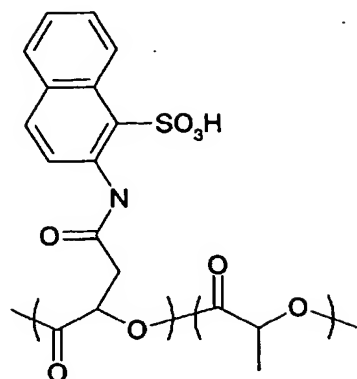


【0396】

窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 0.47gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.37g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(86)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0397】



E F (86)

## 【0398】

また、化学式(86)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11000$ 、重量平均分子量 $M_w = 16600$ であった。

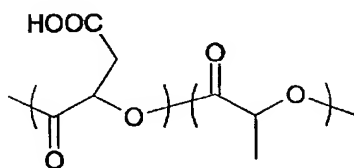
## 【0399】

(実施例42)

実施例24で合成した化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと1-ナフチルアミン-8-スルホン酸との縮合反応

## 【0400】

【化141】



C D (69)

## 【0401】

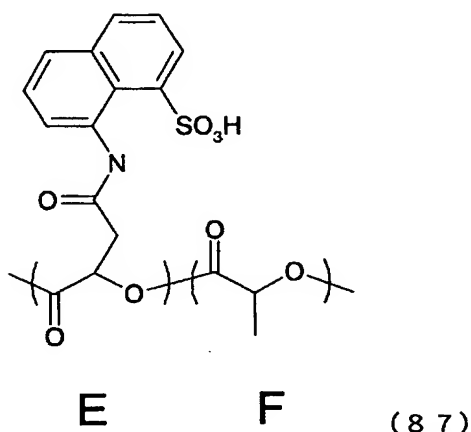
窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸 0.47gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.36g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX

400, 六响同収数・400MILZ, 測定核種・ $^{13}\text{C}$ , 使用溶媒・ $\text{CDCl}_3$ , 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(87)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0402】

【化142】



【0403】

また、化学式(87)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10900$ 、重量平均分子量  $M_w = 17100$  であった。

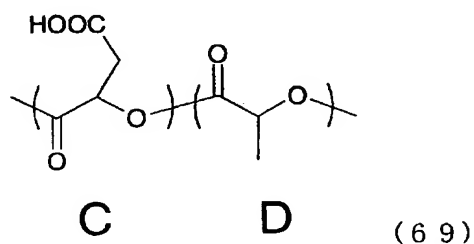
【0404】

(実施例43)

実施例24で合成した化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

【0405】

【化143】



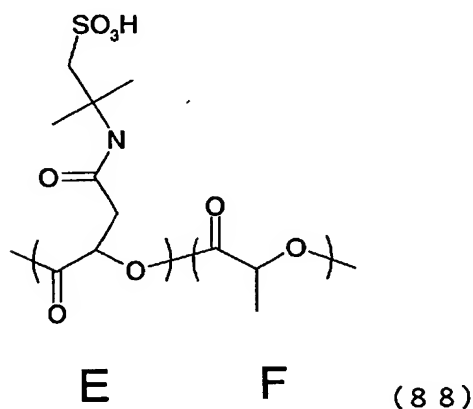
【0400】

窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:8mol%、D:92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.32gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.33g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(88)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0407】

【化144】



【0408】

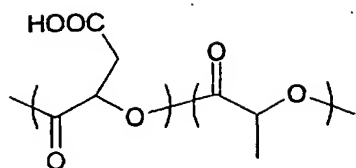
また、化学式(88)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10300$ 、重量平均分子量 $M_w = 14700$ であった。

【0409】

(実施例44)

実施例24で合成した化学式(44)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートとタウリンとの縮合反応

【0410】



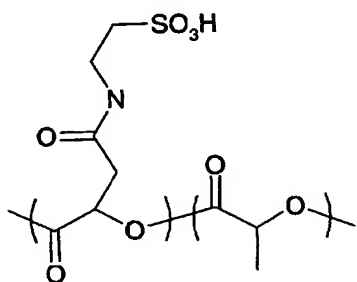
C D (69)

## 【0411】

窒素雰囲気下、実施例24で得られた化学式(69)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、タウリン 0.26gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.10mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.33g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、タウリン構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(89)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0412】

## 【化146】



E F (89)

## 【0413】

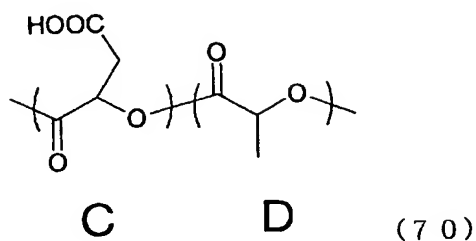
また、化学式(89)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 9900$ 、重量平均分子量 $M_w = 14100$ であった。

【0414】  
 (実施例45)

実施例25で合成した化学式(70)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0415】

【化147】



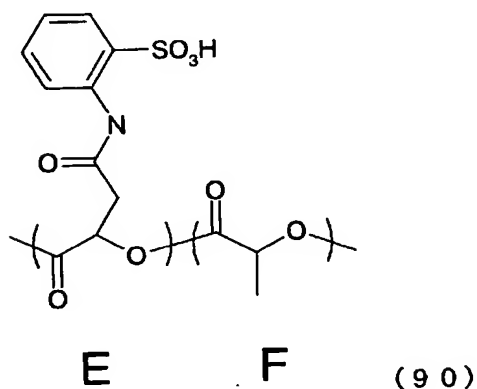
【0416】

窒素雰囲気下、実施例25で得られた化学式(70)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:4mol%、D:96mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.18gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.57mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.32g得た。得られたポリマーの構造決定は、<sup>1</sup>H-NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: <sup>1</sup>H; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する1695cm<sup>-1</sup>のピークが減少し、新たに、1658cm<sup>-1</sup>にアミド基に由来するピークが見られた。

<sup>1</sup>H-NMRの結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(90)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0417】

【化148】



【0418】

また、化学式(70)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのマーットの割合は、Eのユニットが、4mol%、Fのユニットが、96mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 12000$ 、重量平均分子量 $M_w = 15800$ であった。

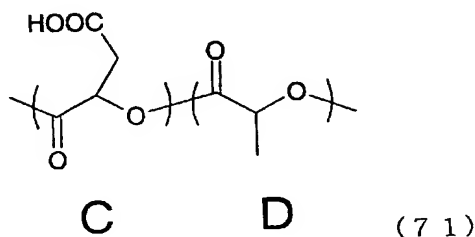
【0419】

(実施例46)

実施例26で合成した化学式(71)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0420】

【化149】

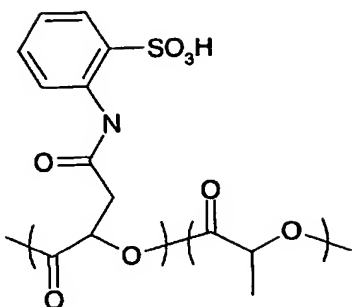


【0421】

窒素雰囲気下、実施例25で得られた化学式(71)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 13mol%、D: 87mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.58gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.74mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.32g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収(FT-IR)スペクトル(Nicolet AVATAR 360 FT-IR)により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(91)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0422】



E F (91)

【0423】

また、化学式(91)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、13mol%、Fのユニットが、87mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n$  = 9500、重量平均分子量 $M_w$  = 12600であった。

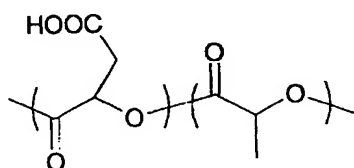
【0424】

(実施例47)

実施例27で合成した化学式(72)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0425】

【化151】



C D (72)

【0426】

窒素雰囲気下、実施例27で得られた化学式(72)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 16mol%、D: 84mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.70gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル2.11mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.32g得た。

【0427】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H}$ -NMR (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AV

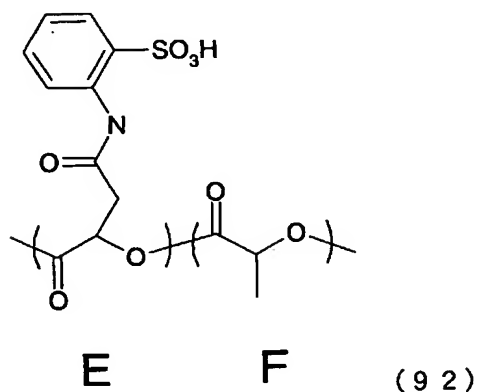


IR測定を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(92)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0428】

【化152】



【0429】

また、化学式(92)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、16mol%、Fのユニットが、84mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 9100$ 、重量平均分子量 $M_w = 12200$ であった。

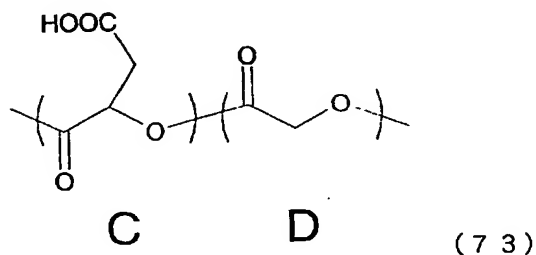
【0430】

(実施例48)

実施例28で合成した化学式(73)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0431】

【化153】



【0432】

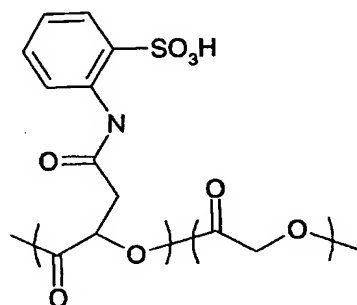
窒素雰囲気下、実施例28で得られた化学式(73)で示されるユニットからなるポリ

ヒドロキシアルカノエート六重合体（ $0.9 \text{ mol } \%$ 、 $0.91 \text{ mol } \%$ ）で合成したポリマーを  $0.40 \text{ g}$ 、2-アミノベンゼンスルホン酸  $0.49 \text{ g}$  を  $10.0 \text{ ml}$  三口フラスコに入れて、ピリジン  $15.0 \text{ ml}$  加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル  $1.48 \text{ ml}$  を加え、 $120^\circ\text{C}$  で6時間加熱した。反応終了後、エタノール  $150 \text{ ml}$  に再沈殿して回収した。得られたポリマーを  $1 \text{ N}$  塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを  $0.35 \text{ g}$  得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR: Bruker DPX400；共鳴周波数： $400 \text{ MHz}$ ；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）、フーリエ変換-赤外吸収（FT-IR）スペクトル（Nicolet AVATAR 360 FT-IR）により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695 \text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658 \text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（93）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0433】

【化154】



E

F

(93)

【0434】

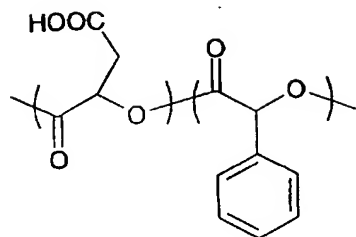
また、化学式（93）で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、 $9 \text{ mol } \%$ 、Fのユニットが、 $91 \text{ mol } \%$ の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PLgel  $5 \mu \text{ MIXED-C}$ 、溶媒；DMF/LiBr  $0.1 \%$ （w/v）、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 11900$ 、重量平均分子量  $M_w = 16200$  であった。

【0435】

（実施例49）

実施例29で合成した化学式（74）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

【0436】



C

D

(74)

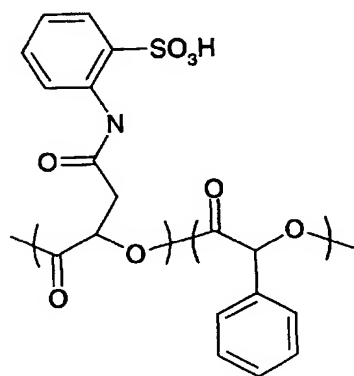
## 【0437】

窒素雰囲気下、実施例29で得られた化学式(74)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:7mol%、D:93mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸0.18gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 0.55mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.34g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(94)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0438】

【化156】



E

F

(94)

また、化学式(94)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11400$ 、重量平均分子量 $M_w = 23100$ であった。

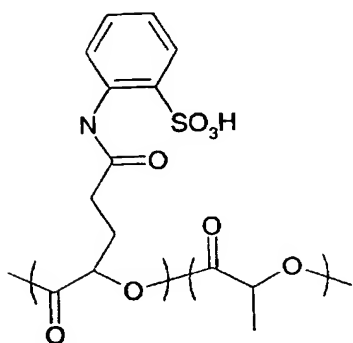
## 【 0 4 4 0 】

(実施例50)

実施例30で合成した化学式(75)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

## 【 0 4 4 1 】

【化157】



E

F

(75)

## 【 0 4 4 2 】

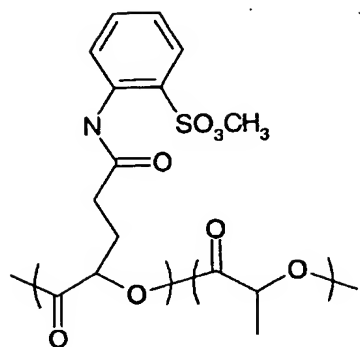
実施例30で得られた化学式(75)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 8mol%、F: 92mol%) 0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 1.35mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.30gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H}$ -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)により行った。

## 【 0 4 4 3 】

$^1\text{H}$ -NMRの結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(95)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【 0 4 4 4 】



G H (95)

【0445】

また、化学式(95)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1%(w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10900$ 、重量平均分子量 $M_w = 15600$ であった。

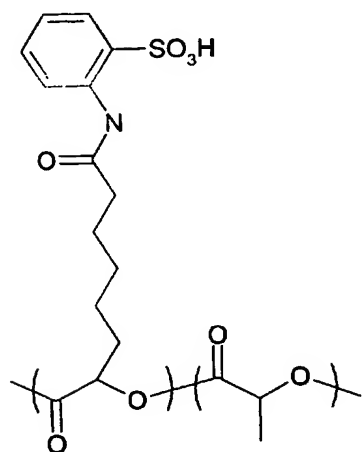
【0446】

(実施例51)

実施例33で合成した化学式(78)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0447】

【化159】



E F (78)

【0448】

大施例 5 2 で得られた化学式 (79) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (E : 7 mol %、F : 93 mol %) 0.30 g をナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0 ml、メタノール 7.0 ml を加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 (Aldrich 社製) 1.17 ml を加えて、4 時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

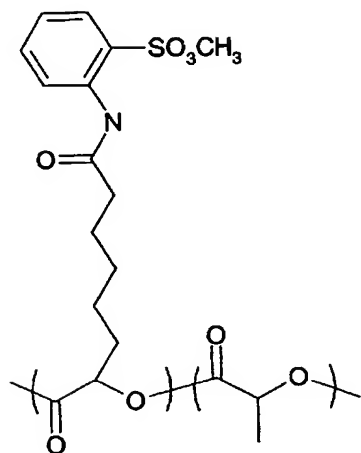
更に、クロロホルム 21.0 ml、メタノール 7.0 ml を加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を 3 回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー 0.30 g を得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H}$ -NMR (FT-NMR : Bruker DPX 400 ; 共鳴周波数 : 400 MHz ; 測定核種 :  $^1\text{H}$  ; 使用溶媒 : 重 DMSO ; 測定温度 : 室温) により行った。

【0449】

$^1\text{H}$ -NMR の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが 3 ~ 4 ppm に見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (96) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0450】

【化160】



G H (96)

【0451】

また、化学式 (96) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、G のユニットが、7 mol %、H のユニットが、93 mol % の共重合体であることが確認された。

【0452】

また、電位差滴定装置 AT 510 (京都電子製) を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC ; 東ソー、カラム ; ポリマーラボラトリーズ PL gel 15  $\mu$  MIXED-C、溶媒 ; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 9700$ 、重量平均分子量  $M_w = 13800$  であった。

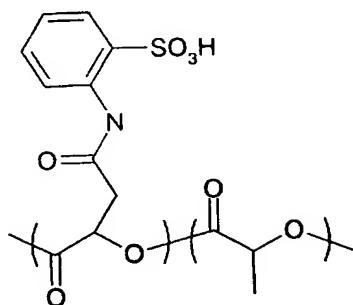
【0453】

(実施例 52)

実施例 34 で合成した化学式 (79) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアル

【0454】

【化161】



E F (79)

【0455】

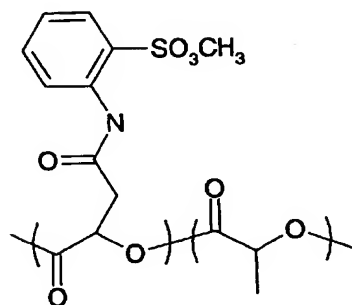
実施例34で得られた化学式(79)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E:8mol%、F:92mol%)0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製)1.36mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

【0456】

更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.31gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H}$ -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)により行った。 $^1\text{H}$ -NMRの結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(97)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0457】

【化162】



G H (97)

【0458】

また、化学式(77)で示されるポリヒドロキシアルカノエートの単位は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1%(w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11600$ 、重量平均分子量 $M_w = 16900$ であった。

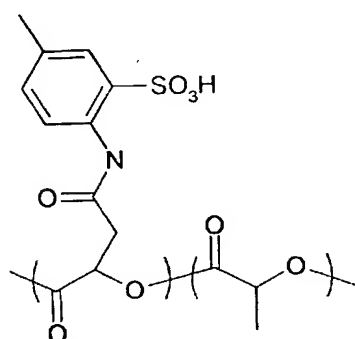
【0459】

(実施例53)

実施例35で合成した化学式(80)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0460】

【化163】



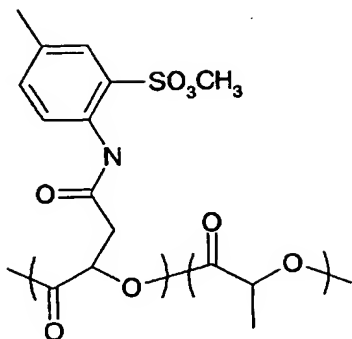
E F (80)

【0461】

実施例35で得られた化学式(80)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 8mol%、F: 92mol%) 0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 1.35mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.30gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(98)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0462】





G H (98)

## 【0463】

また、化学式(98)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1%(w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10500$ 、重量平均分子量 $M_w = 15500$ であった。

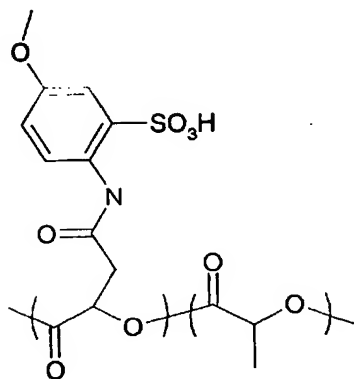
## 【0464】

(実施例54)

実施例38で合成した化学式(83)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

## 【0465】

【化165】



E F (83)

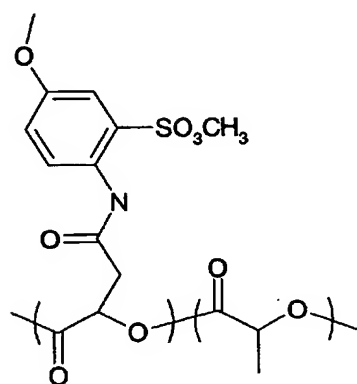
## 【0466】

実施例38で得られた化学式(83)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアル

モノエート六重クロム（ $8 \text{ mol } \%$ 、 $92 \text{ mol } \%$ ）の $0.30 \text{ g}$ を $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ に加え、クロロホルム  $21.0 \text{ ml}$ 、メタノール  $7.0 \text{ ml}$ を加えて溶解し、 $0^\circ\text{C}$ まで冷却した。これに  $2 \text{ mol } / \text{L}$  のトリメチルシリルジアゾメタン—ヘキサン溶液（Aldrich社製） $1.33 \text{ ml}$ を加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。更に、クロロホルム  $21.0 \text{ ml}$ 、メタノール  $7.0 \text{ ml}$ を加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー  $0.30 \text{ g}$ を得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX400；共鳴周波数： $400 \text{ MHz}$ ；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが  $3 \sim 4 \text{ ppm}$ に見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式（99）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0467】

【化166】



G H (99)

【0468】

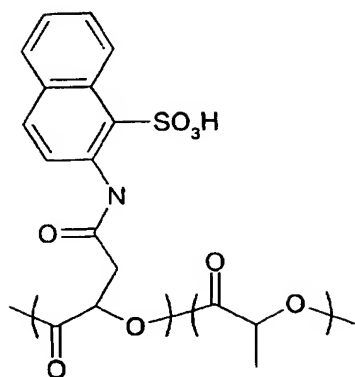
また、化学式（99）で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、 $8 \text{ mol } \%$ 、Hのユニットが、 $92 \text{ mol } \%$ の共重合体であることが確認された。また、電位差滴定装置AT510（京都電子製）を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソー、カラム；ポリマーラボラトリーズ PL gel  $5 \mu \text{ MIXED-C}$ 、溶媒；DMF/LiBr  $0.1 \text{ } (\text{w}/\text{v})$ 、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10700$ 、重量平均分子量  $M_w = 15900$ であった。

【0469】

（実施例55）

実施例41で合成した化学式（86）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0470】

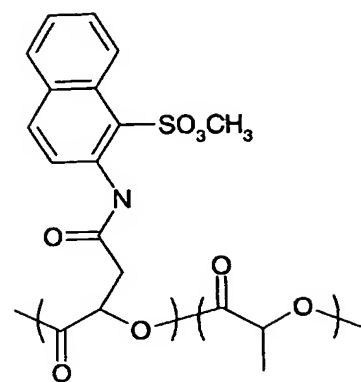


E F (8 6)

【 0 4 7 1 】

実施例 4 3 で得られた化学式 ( 8 6 ) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 ( E : 8 m o l % 、 F : 9 2 m o l % ) 0 . 3 0 g をナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2 1 . 0 m l 、メタノール 7 . 0 m l を加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに 2 m o l / L のトリメチルシリルジアゾメタン—ヘキサン溶液 ( A l d r i c h 社製 ) 1 . 3 0 m l を加えて、4 時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。更に、クロロホルム 2 1 . 0 m l 、メタノール 7 . 0 m l を加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を 3 回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー 0 . 3 0 g を得た。得られたポリマーの構造決定は、<sup>1</sup>H-NMR ( F T - N M R : B r u k e r D P X 4 0 0 ; 共鳴周波数 : 4 0 0 M H z ; 測定核種 : <sup>1</sup>H ; 使用溶媒 : 重 D M S O ; 測定温度 : 室温 ) により行った。<sup>1</sup>H-NMR の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが 3 ~ 4 p p m に見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 ( 1 0 0 ) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【 0 4 7 2 】



G H (100)

【0473】

また、化学式(100)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。

【0474】

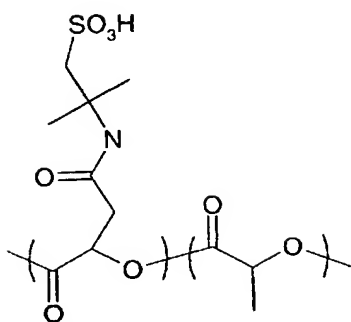
また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLge 15  $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 10900$ 、重量平均分子量 $M_w = 17200$ であった。

【0475】

(実施例56)

実施例43で合成した化学式(88)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0476】



E F (88)

【0477】

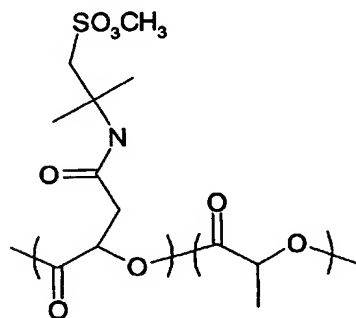
実施例43で得られた化学式(88)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E:8mol%、F:92mol%)0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製)1.39mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。

【0478】

更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.31gを得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR:Bruker DPX400;共鳴周波数:400MHz;測定核種: $^1\text{H}$ ;使用溶媒:重DMSO;測定温度:室温)により行った。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(101)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0479】

【化170】



G H (101)

【0480】

また、化学式(101)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、8mol%、Hのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1%(w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 9900$ 、重量平均分子量 $M_w = 14500$ であった。

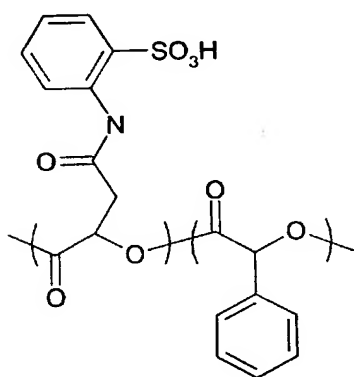
【0481】

(実施例57)

実施例49で合成した化学式(94)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートのエステル化反応

【0482】

【化171】

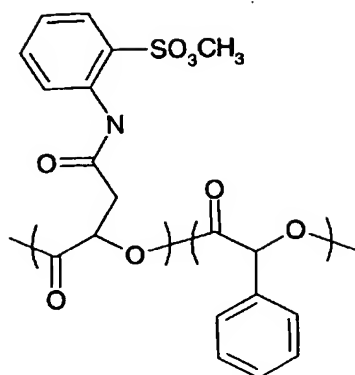


E F (94)

【0483】

実施例49で得られた化学式(94)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(E: 7mol%、F: 93mol%) 0.30gをナスフラスコ中に加え、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて溶解し、0℃まで冷却した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液(Aldrich社製) 0.73mlを加えて、4時間攪拌した。反応終了後、エバポレーターにより溶媒を留去した後、ポリマーを回収した。更に、クロロホルム 21.0ml、メタノール 7.0mlを加えて、ポリマーを再溶解させて、エバポレーターにより溶媒を留去した。この操作を3回繰り返した。ここで回収したポリマーを、減圧乾燥することでポリマー0.30gを得た。得られたポリマーの構造決定は、<sup>1</sup>H-NMR(FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: <sup>1</sup>H; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)により行った。<sup>1</sup>H-NMRの結果より、スルホン酸メチルに由来するピークが3~4ppmに見られることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(102)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0484】



G H (102)

【0485】

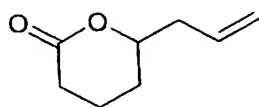
また、化学式(102)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Gのユニットが、7mol%、Hのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。また、電位差滴定装置AT510(京都電子製)を用いた酸価滴定により、スルホン酸に由来するピークが見られなかったことから、スルホン酸がスルホン酸メチルになっていることから明らかになった。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 11200$ 、重量平均分子量 $M_w = 23000$ であった。

【0486】

(実施例58)

【0487】

【化173】



(103)

【0488】

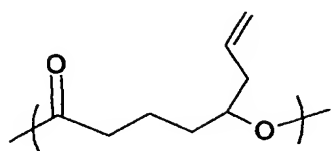
[化学式(103)で示されるテトラヒドロ-6-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オンを用いたポリエステル合成]

テトラヒドロ-6-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 1.40g (10.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20 $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.46g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学

式(104)に示されるユニットが主なるポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0489】

【化174】



(104)

【0490】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 10100$ 、重量平均分子量  $M_w = 12100$  であった。

【0491】

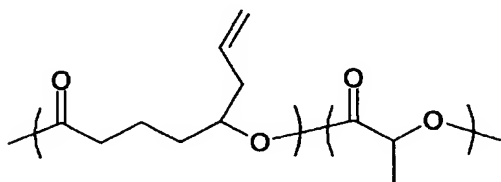
（実施例59）

【テトラヒドロ-6-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オンとL-ラクチドを用いたポリエステル合成】

テトラヒドロ-6-(2-プロペニル)-2H-ピラン-2-オン 0.42 g (3.0 mmol)、L-ラクチド 1.01 g (7.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.84 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(105)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット17 mol%、Bユニット83 mol%であることが確認された。

【0492】

【化175】



A

B

(105)

【0493】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション



ン・クロマトグラフィー（GPC；モノーHLC-8220、カラム；モノー TSK-  
GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。  
その結果、数平均分子量  $M_n = 68100$ 、重量平均分子量  $M_w = 104200$ であ  
った。

【0494】

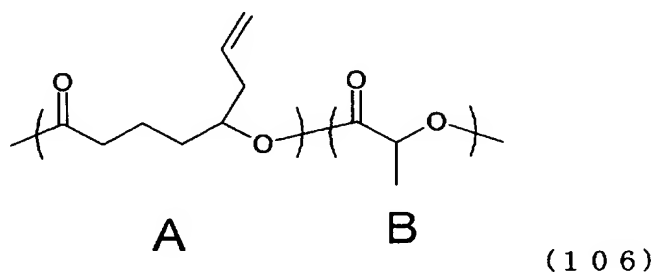
（実施例60）

【テトラヒドロ-6-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オンとL-ラクチドを用  
いたポリエステル合成】

テトラヒドロ-6-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オン 0.28 g（2.0  
mmol）、L-ラクチド 1.15 g（8.0 mmol）、2Mのジ-iso-プロ  
ピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールの  
トルエン溶液 8mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、  
減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷  
却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍  
量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.06  
g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を  
行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（106）に示されるユニットを含む  
ポリヒドロキシアлкаノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユ  
ニットの割合は、Aユニット11mol%、Bユニット89mol%であることが確認さ  
れた。

【0495】

【化176】



【0496】

また、得られたポリヒドロキシアлкаノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーシ  
ョン・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-  
GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。  
その結果、数平均分子量  $M_n = 142500$ 、重量平均分子量  $M_w = 233700$ であ  
った。

【0497】

（実施例61）

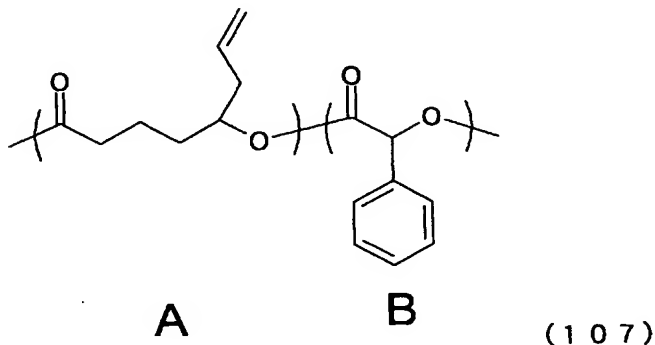
【テトラヒドロ-6-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オンとマンデリドを用  
いたポリエステル合成】

テトラヒドロ-6-（2-プロベニル）-2H-ピラン-2-オン 0.28 g（2.0  
mmol）、マンデリド 2.15 g（8.0 mmol）、2Mのジ-iso-プロ  
ピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのト  
ルエン溶液 8mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減  
圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却  
した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量

メタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することによりポリマーを1.0 gと得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(107)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット12 mol%、Bユニット88 mol%であることが確認された。

【0498】

【化177】



【0499】

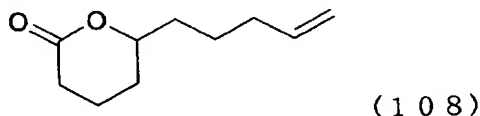
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 12000$ 、重量平均分子量  $M_w = 24200$  であった。

【0500】

(実施例62)

【0501】

【化178】



【0502】

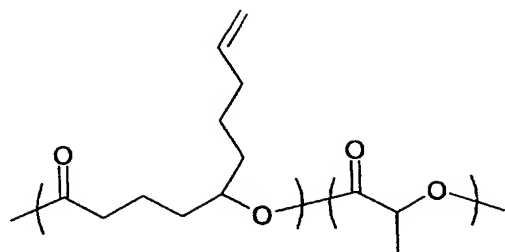
[化学式(108)で示されるテトラヒドロ-6-(4-ペンテニル)-2H-ピラン-2-オンとL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

テトラヒドロ-6-(4-ペンテニル)-2H-ピラン-2-オン 0.34 g (2.0 mmol)、L-ラクチド 1.15 g (8.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することによりポリマーを0.89 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(109)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8 mol%、Bユニット92 mol%であることが確認され

た。

【0503】

【化179】



A

B

(109)

【0504】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 49000$ 、重量平均分子量  $M_w = 88200$ であった。

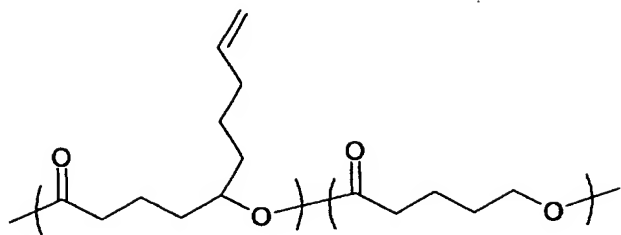
【0505】

（実施例63）

【テトラヒドロ-6-(4-ペンテニル)-2H-ピラン-2-オンと $\delta$ -バレロラクトンを用いたポリエステル合成】

テトラヒドロ-6-(4-ペンテニル)-2H-ピラン-2-オン 0.34 g (2.0 mmol)、 $\delta$ -バレロラクトン 0.80 g (8.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.89 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(110)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8 mol%、Bユニット92 mol%であることが確認された。

【0506】



A

B

(110)

## 【0507】

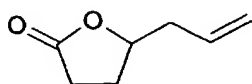
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 8900$ 、重量平均分子量  $M_w = 11900$  であった。

## 【0508】

（実施例64）

## 【0509】

【化181】



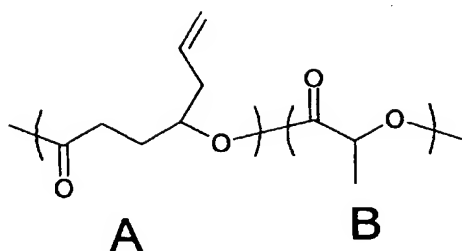
(111)

## 【0510】

〔化学式（111）で示されるジヒドロ-5-（2-プロペニル）-2（3H）-フランオンとL-ラクチドを用いたポリエステル合成〕

ジヒドロ-5-（2-プロペニル）-2（3H）-フランオン 0.63 g（5.0 mmol）、L-ラクチド 0.72 g（5.0 mmol）、2Mのジエチル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8 mlを重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.58 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（112）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット7mol%、Bユニット93mol%であることが確認された。

## 【0511】



(112)

## 【0512】

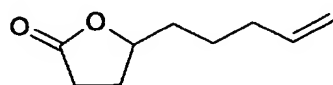
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 7200$ 、重量平均分子量  $M_w = 9300$  であった。

## 【0513】

（実施例65）

## 【0514】

## 【化183】



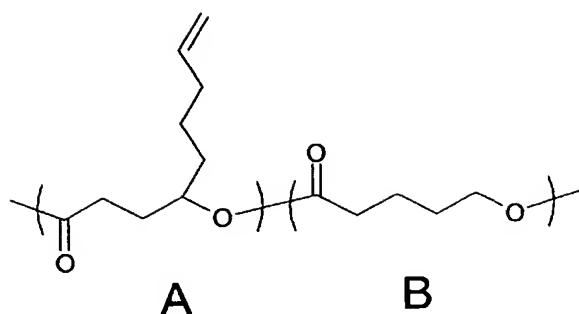
(113)

## 【0515】

【化学式（113）で示されるジヒドロ-5-（4-ペンテニル）-2（3H）-フランオンと $\delta$ -バレロラクトンを用いたポリエステル合成】

ジヒドロ-5-（4-ペンテニル）-2（3H）-フランオン 0.77 g（5.0 mmol）、 $\delta$ -バレロラクトン 0.40 g（5.0 mmol）、2Mのジエチル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.39g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（114）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット6mol%、Bユニット94mol%であることが確認された。

## 【0516】



(114)

## 【0517】

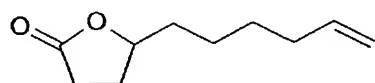
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6400$ 、重量平均分子量  $M_w = 8600$  であった。

## 【0518】

（実施例66）

## 【0519】

## 【化185】



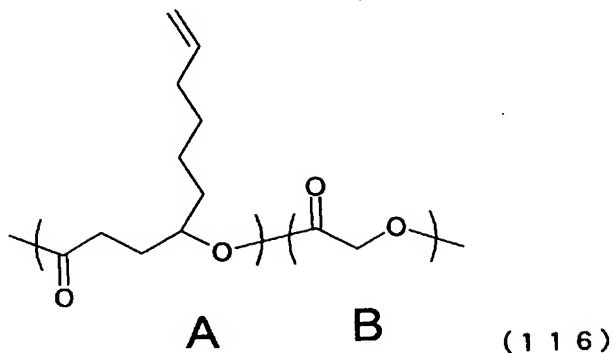
(115)

## 【0520】

〔化学式（115）で示されるジヒドロ-5-（5-ヘキセニル）-2（3H）-フランオンとグリコリドを用いたポリエステル合成〕

ジヒドロ-5-（5-ヘキセニル）-2（3H）-フランオン 0.84 g（5.0 mmol）、グリコリド 0.58 g（5.0 mmol）、2 Mのジエチル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01 Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8 mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.53 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（116）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット7 mol%、Bユニット93 mol%であることが確認された。

## 【0521】



【0522】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6800$ 、重量平均分子量  $M_w = 8800$  であった。

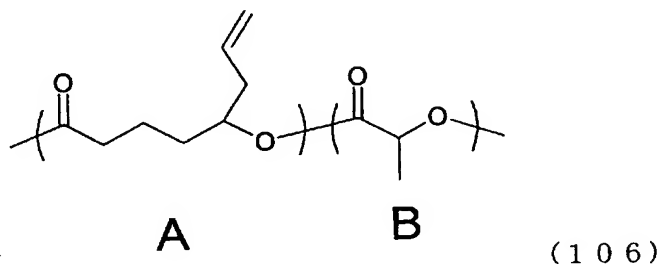
【0523】

（実施例67）

実施例60で合成した化学式（106）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

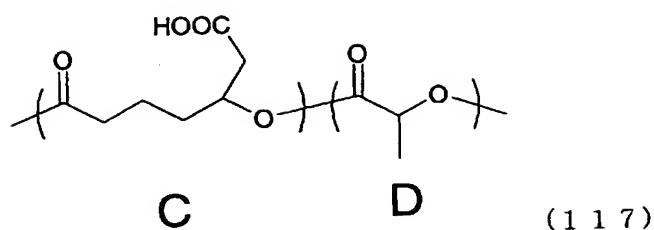
【0524】

【化187】



【0525】

実施例60で得られた化学式（106）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：11mol%、B：89mol%）0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.55gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.44gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.43g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（117）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。



【0527】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 98500$ 、重量平均分子量  $M_w = 166400$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを29mg得た。実施例6と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(117)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、10mol%、Dのユニットが、90mol%の共重合体であることが確認された。

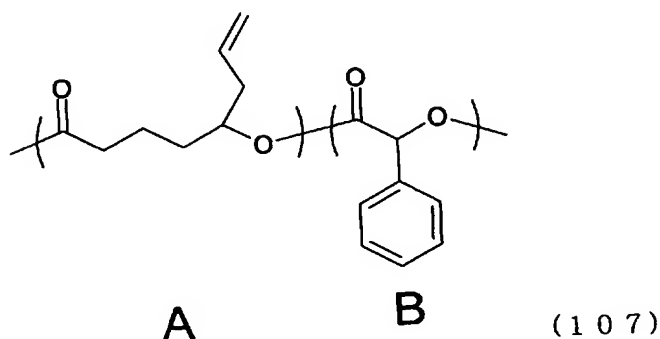
【0528】

（実施例68）

実施例61で合成した化学式(107)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0529】

【化189】



【0530】

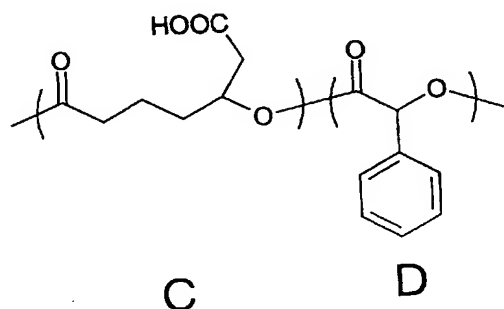
実施例61で得られた化学式(107)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアル



ルカノエート六量ロ分 (A: 1.2 mol %, D: 0.8 mol %) の、ジメチルシリルジアゾメタンへ  
 コ中に加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを水浴下に置き、酢酸 5 ml、1  
 8-クラウン-6-エーテル 0.35 g を加えて攪拌した。次に水浴下で過マンガン酸カ  
 リウム 0.28 g をゆっくり加えて、水浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌し  
 した。反応終了後、酢酸エチルを 60 ml 加え、更に水 45 ml を加えた。次に亜硫酸水素  
 ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を pH=1  
 にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で 3 回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去  
 することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄し  
 、更に水 50 ml で 3 回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF に溶解し、溶解  
 に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥するこ  
 とでポリマーを 0.44 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 6 と同  
 様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (118) に  
 示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0531】

【化190】



(118)

【0532】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーシ  
 ョン・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー HLC-8220、カラム; 東ソー TSK-  
 GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算) により評価した  
 。その結果、数平均分子量  $M_n = 8400$ 、重量平均分子量  $M_w = 16300$  であった  
 。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシ  
 リルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基  
 をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエ  
 ート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノ  
 ール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-  
 ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した  
 後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減  
 圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 30 mg 得た。

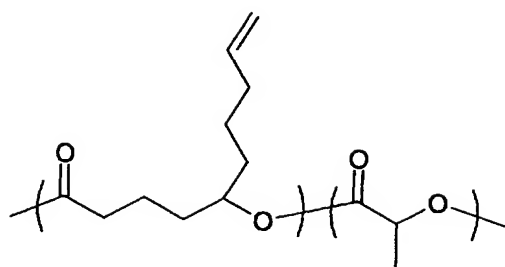
【0533】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (118) で示  
 されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、11 mol  
 %、D のユニットが、89 mol % の共重合体であることが確認された。

【0534】

(実施例 69)

実施例 62 で合成した化学式 (109) で示されるユニットからなるポリヒドロキシ  
 アルカノエートの酸化反応



A

B

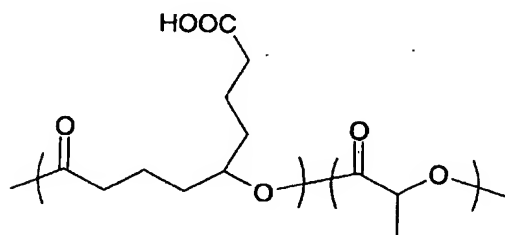
(109)

【0536】

実施例62で得られた化学式(109)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:8mol%、B:92mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.40gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.32gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.43g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(119)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0537】

【化192】



C

D

(119)

【0538】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC;東ソーHLC-8220、カラム;東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒;クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n=32500$ 、重量平均分子量  $M_w=59500$ であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエー

ト 5.0 ml を 1.0 ml 含むヘキサノール 10 ml に加え、プロピルアルコール 1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 28 mg 得た。

#### 【0539】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (119) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、7 mol %、D のユニットが、93 mol % の共重合体であることが確認された。

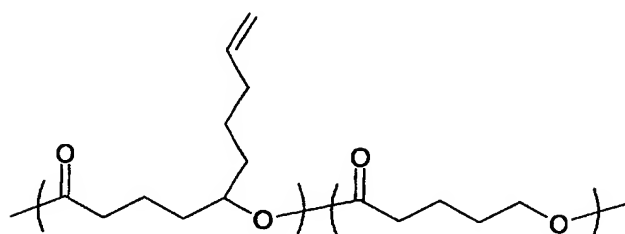
#### 【0540】

(実施例 70)

実施例 63 で合成した化学式 (110) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

#### 【0541】

【化 193】



A

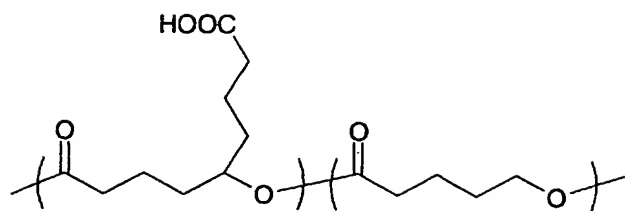
B

(110)

#### 【0542】

実施例 63 で得られた化学式 (110) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 (A: 8 mol %、B: 92 mol %) 0.50 g をナスフラスコに加え、アセトン 30 ml を加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸 5 ml、18-クラウン-6-エーテル 0.30 g を加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム 0.24 g をゆっくり加えて、氷浴下で 2 時間攪拌し、更に室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを 60 ml 加え、更に水 45 ml を加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0 N 塩酸により液性を pH=1 にした。有機層を抽出し、1.0 N 塩酸で 3 回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水 50 ml、メタノール 50 ml で洗浄し、更に水 50 ml で 3 回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THF に溶解し、溶解に要した THF の 50 倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 0.42 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 6 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (120) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

#### 【0543】



C

D

(120)

【0544】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 7300$ 、重量平均分子量  $M_w = 9900$  であった。更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート 30 mg を 100 ml 容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを 27 mg 得た。

【0545】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (120) で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、C のユニットが、7 mol %、D のユニットが、93 mol % の共重合体であることが確認された。

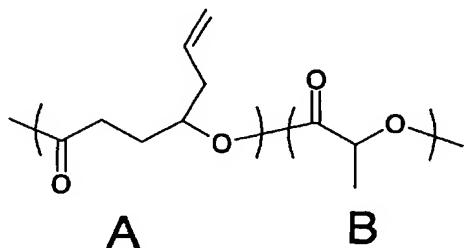
【0546】

（実施例 71）

実施例 64 で合成した化学式 (112) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0547】

【化195】



A

B

(112)

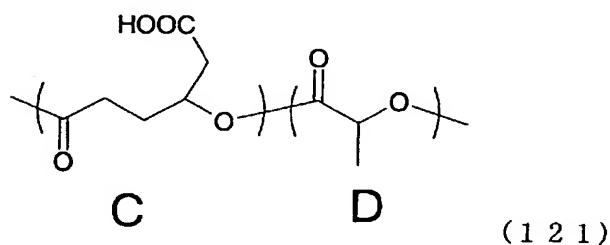
【0548】

実施例 64 で得られた化学式 (112) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（A：7 mol %、B：93 mol %）0.50 g をナスフラスコ

中に加え、メタノール50mlを加えて溶解した。これを水浴中に置き、酢酸5ml、1-  
 クラウン-6-エーテル0.37gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリ  
 ウム0.29gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。  
 反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナ  
 トリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1に  
 した。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去す  
 ることで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、  
 更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に  
 要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥するこ  
 とでポリマーを0.43g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様  
 の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(121)に示  
 されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0549】

【化196】



【0550】

また、得られたポリヒドロキシアリカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション  
 ・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-G  
 EL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。  
 その結果、数平均分子量  $M_n = 6400$ 、重量平均分子量  $M_w = 8400$  であった。  
 更に、得られたポリヒドロキシアリカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシ  
 リルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアリカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基  
 をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアリカノエ  
 ート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノー  
 ル0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-  
 ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後  
 、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧  
 乾燥することでポリヒドロキシアリカノエートを27mg得た。

【0551】

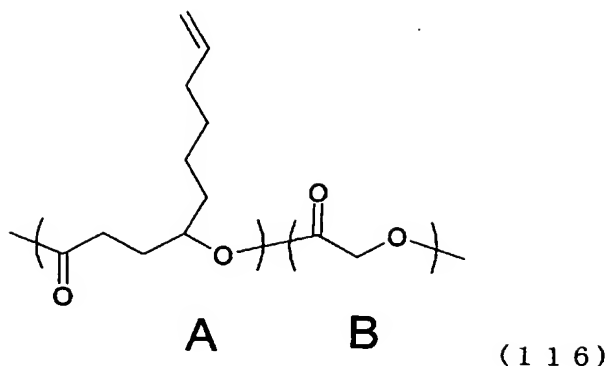
実施例6と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(121)で示  
 されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、7mol%  
 、Dのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。

【0552】

（実施例72）

実施例66で合成した化学式(116)で示されるユニットからなるポリヒドロキシア  
 リカノエートの酸化反応

【0553】

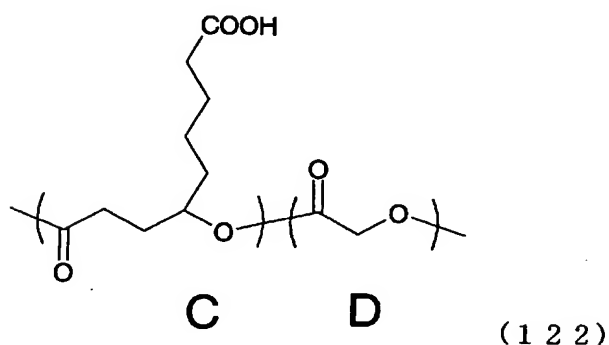


## 【0554】

実施例66で得られた化学式(116)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:7mol%、B:93mol%)0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.42gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.34gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.45g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(122)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0555】

## 【化198】



## 【0556】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6200$ 、重量平均分子量  $M_w = 8400$  であった。

## 【0557】

次に、得られたポリヒドロキシアлкаノエートの末端を昇山するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアлкаノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアлкаノエート 30 mg を 100 ml 容量フラスコ中に加え、クロロホルム 2.1 ml、メタノール 0.7 ml を加えて溶解した。これに 2 mol/L のトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液 0.5 ml を加えて、室温で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール 50 ml で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアлкаノエートを 28 mg 得た。

#### 【0558】

実施例 6 と同様の方法を用いて NMR 分析を行った。その結果、化学式 (122) で示されるポリヒドロキシアлкаノエートのユニットの割合は、C のユニットが、7 mol %、D のユニットが、93 mol % の共重合体であることが確認された。

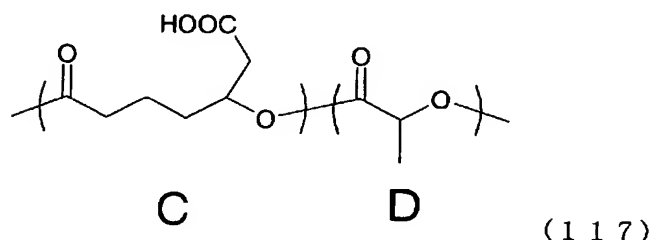
#### 【0559】

(実施例 73)

実施例 67 で合成した化学式 (117) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエートと 2-アミノベンゼンスルホン酸との縮合反応

#### 【0560】

【化199】

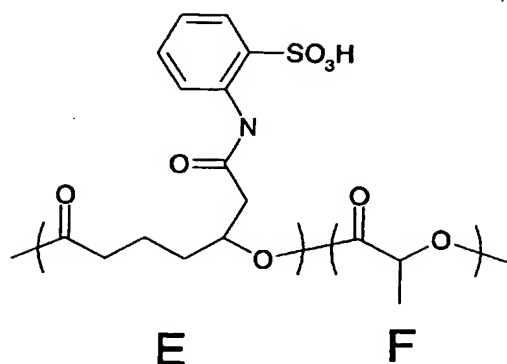


#### 【0561】

窒素雰囲気下、実施例 67 で得られた化学式 (117) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアлкаノエート共重合体 (C: 10 mol %、D: 90 mol %) で合成したポリマーを 0.40 g、2-アミノベンゼンスルホン酸 0.43 g を 100 ml 三口フラスコに入れて、ピリジン 15.0 ml 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 1.29 ml を加え、120℃で 6 時間加熱した。反応終了後、エタノール 150 ml に再沈殿して回収した。得られたポリマーを 1 N 塩酸を用いて 1 日間洗浄を行った後、1 日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥することでポリマーを 0.34 g 得た。得られたポリマーの構造決定は、<sup>1</sup>H-NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種: <sup>1</sup>H; 使用溶媒: 重 DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR 測定を行った結果、カルボン酸に由来する 1695 cm<sup>-1</sup> のピークが減少し、新たに、1658 cm<sup>-1</sup> にアミド基に由来するピークが見られた。

<sup>1</sup>H-NMR の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式 (123) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートであることが確認された。

#### 【0562】



(123)

## 【0563】

また、化学式(123)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、10mol%、Fのユニットが、90mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIX ED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 83500$ 、重量平均分子量 $M_w = 146500$ であった。

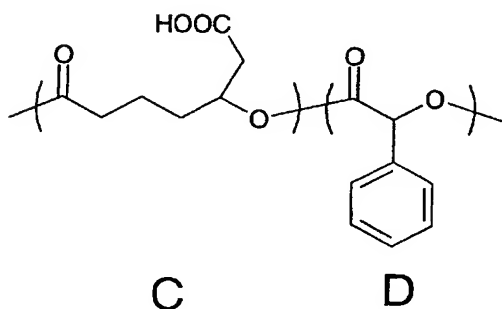
## 【0564】

(実施例74)

実施例68で合成した化学式(118)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと4-メトキシアニリン-2-スルホン酸との縮合反応

## 【0565】

【化201】



(118)

## 【0566】

窒素雰囲気下、実施例68で得られた化学式(118)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 11mol%、D: 89mol%)で合成したポリマーを0.40g、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸 0.33gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.84mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、

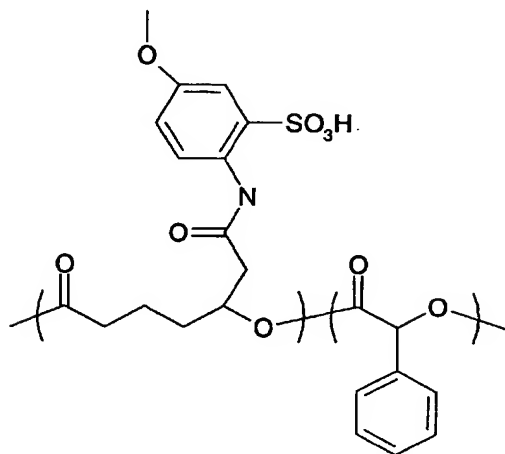


1. 同水中で現れることにより沈降を行い、真空乾燥させることでポリマーを0.5 g 得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(124)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエートであることが確認された。

【0567】

【化202】



E

F

(124)

【0568】

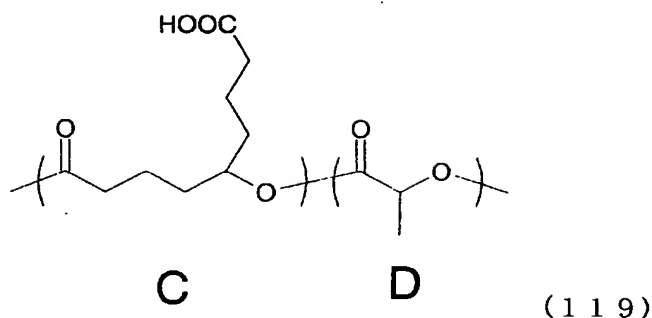
また、化学式(124)で示されるポリヒドロキシアリカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、11 mol%、Fのユニットが、89 mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLge15  $\mu\text{MIX ED-C}$ 、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 8400$ 、重量平均分子量  $M_w = 16400$  であった。

【0569】

(実施例75)

実施例69で合成した化学式(119)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアリカノエートと2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸との縮合反応

【0570】



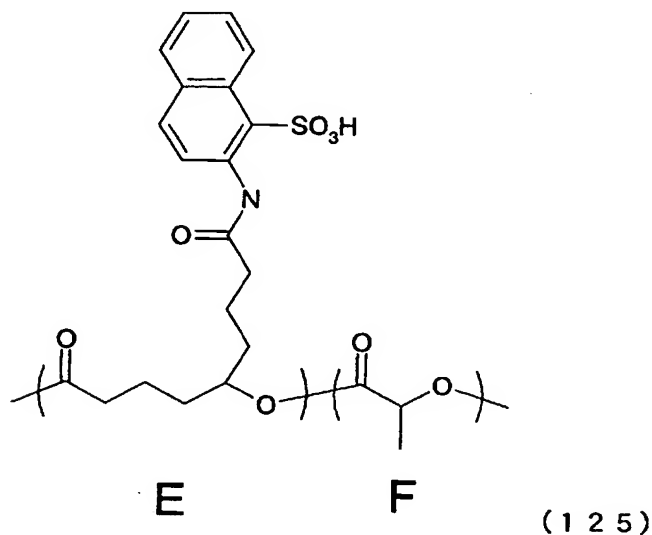
【0571】

窒素雰囲気下、実施例69で得られた化学式(119)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:7mol%、D:93mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸 0.39gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.91mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.34g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(125)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0572】

【化204】



【0573】

また、化学式(125)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 30100$ 、重量平均分子量 $M_w = 54500$ であった。

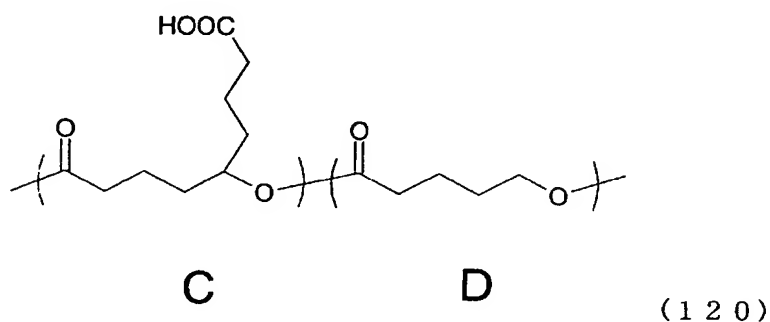
【0574】

(実施例76)

実施例70で合成した化学式(120)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

【0575】

【化205】

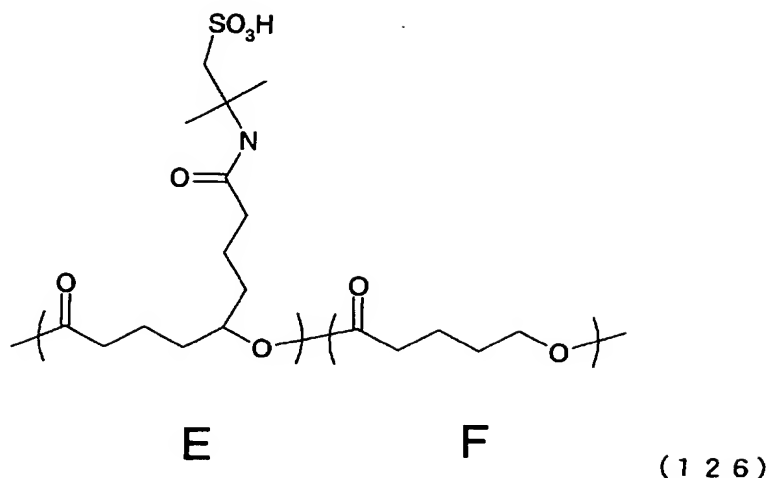


【0576】

窒素雰囲気下、実施例70で得られた化学式(120)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 7mol%、D: 93mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.20gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.69mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.32g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(126)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0577】



## 【0578】

また、化学式(126)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 7000$ 、重量平均分子量 $M_w = 9700$ であった。

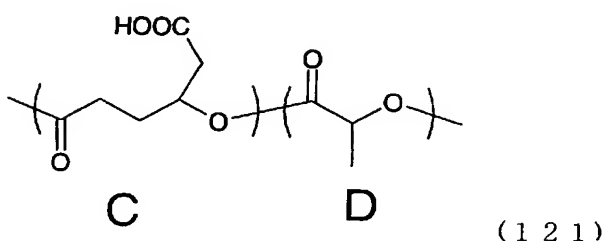
## 【0579】

(実施例77)

実施例71で合成した化学式(121)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

## 【0580】

【化207】

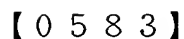


## 【0581】

窒素雰囲気下、実施例71で得られた化学式(121)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 7mol%、D: 93mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.45gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.95mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0

<sup>1</sup>H-NMRの結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(127)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

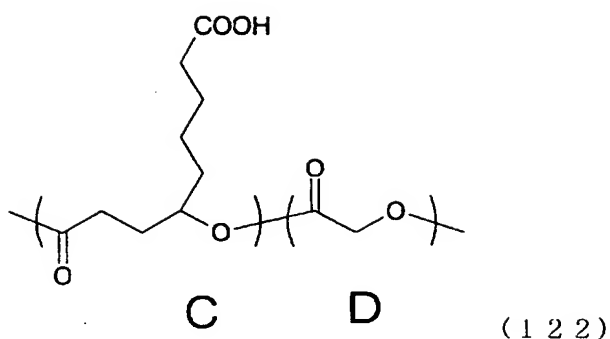
【化 2 0 8】



【 0 5 8 4 】

実施例 72 で合成した化学式 (122) で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートとタウリンとの縮合反応

【 0 5 8 5 】

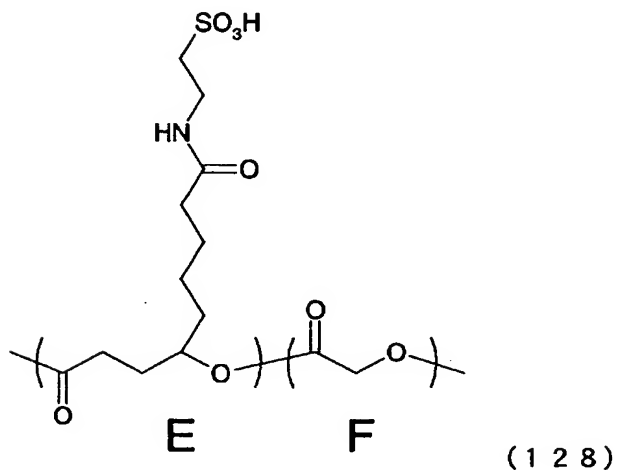


【0586】

窒素雰囲気下、実施例72で得られた化学式(122)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C:7mol%、D:93mol%)で合成したポリマーを0.40g、タウリン 0.26gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.09mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.34g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。 $^1\text{H-NMR}$ の結果より、タウリン構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(128)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0587】

【化210】



【0588】

また、化学式(120)で示されるポリビニルピリジン・ブタジエン・アクリロニトリルの共重合体の割合は、Eのユニットが、7mol%、Fのユニットが、93mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PL gel 5 $\mu$  MIXE D-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 6300$ 、重量平均分子量 $M_w = 8700$ であった。

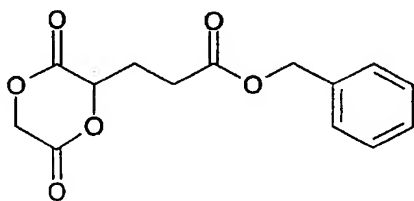
#### 【0589】

(実施例79)

化学式(46)で示されるL-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチルー1,4-ジオキサン-2,5-ジオンの合成

#### 【0590】

【化211】



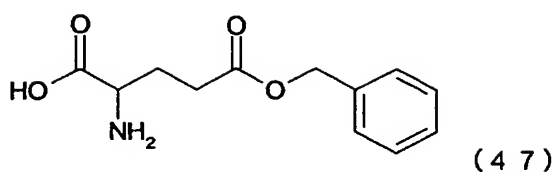
(46)

#### 【0591】

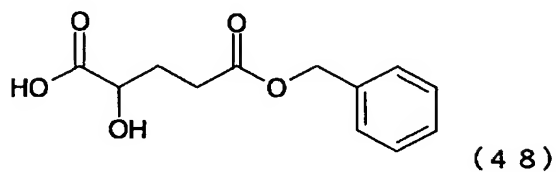
L-グルタミン酸 20 gを80%硫酸200 mlに溶解し、70℃に保ちながら、ベンジルアルコール500 gを加えて反応させ、 $\gamma$ -位のカルボキシル基を保護した化学式(47)で示される化合物を含む粗製物を得た。この粗製物100 gを1N硫酸1400 mlに加え、0~5℃にて攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム45.2 gを含む水溶液100 mlを約3時間にわたって滴下し、30分間攪拌を続けた。さらに、亜硝酸ナトリウム9.4 gを含む水溶液30 mlを約30分間にわたって滴下し、室温にて一晩放置した。エーテルで抽出し、抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮し、残った粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製を行うことで、化学式(48)で示される化合物を得た。この化合物20 gおよびブロモアセチルクロリド17.4 gをエーテル300 mlに溶かし、5℃以下に冷却し、1.1倍モル量のトリエチルアミン9.5 gを含むエーテル溶液50 mlを30分間にわたって滴下した。反応混合物をさらに室温にて6時間攪拌し、濾過し、濾液に水50 mlを加え、30分間攪拌した。数回水を加えて分液を行い、エーテル層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、濃縮し、化学式(49)で示される化合物 28.3 gを得た。収率94%。

化学式(49)で示される化合物 10 gのDMF 50 ml溶液を、炭酸水素ナトリウム3.6 gのDMF 950 ml溶液(不均一溶液)に、室温にて約8時間かけて滴下した。さらに同温度にて12時間反応させ、濾過し、DMFを濃縮し、残渣をイソプロパノール50 mlで洗浄した。濾過後、得られた白色粉末をアセトン200 mlに溶かし、不溶物を濾去し、濾液を濃縮した。残渣を少量のイソプロパノールで洗浄し、濾過して十分に乾燥した。この白色粉末を昇華し、イソプロパノール400 mlで再結晶して、化学式(46)で示されるL-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチルー1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 1.9 g(収率24%)を得た。

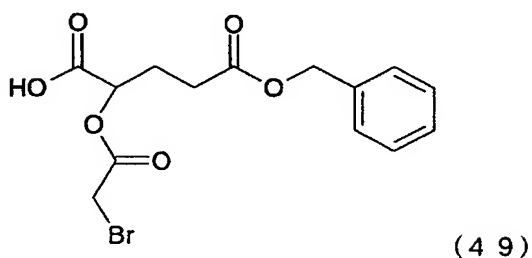
#### 【0592】



【0593】  
【化213】



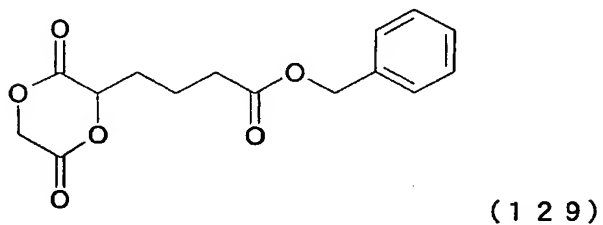
【0594】  
【化214】



【0595】  
(実施例80)

化学式(129)で示されるL-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオンの合成

【0596】  
【化215】



【0597】

L-2-アミノアジピン酸 20gを80%硫酸200mlに溶解し、70℃に保ちながら、ベンジルアルコール500gを加えて反応させ、6位のカルボキシル基を保護した



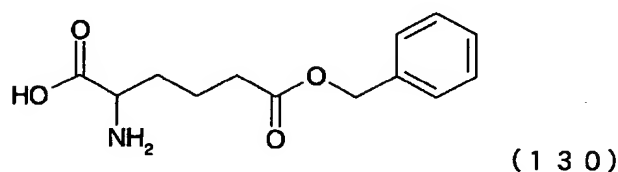
化学式(130)で示される化合物を含む粗製物を得た。この粗製物100gを1N硫酸1400mlに加え、0～5℃にて攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム41.7gを含む水溶液100mlを約3時間にわたって滴下し、30分間攪拌を続けた。さらに、亜硝酸ナトリウム8.9gを含む水溶液30mlを約30分間にわたって滴下し、室温にて一晩放置した。エーテルで抽出し、抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮し、残った粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製を行うことで、化学式(131)で示される化合物を得た。この化合物20gおよびプロモアセチルクロリド16.4gをエーテル300mlに溶かし、5℃以下に冷却し、1.1倍モル量のトリエチルアミン8.8gを含むエーテル溶液50mlを30分間にわたって滴下した。反応混合物をさらに室温にて6時間攪拌し、濾過し、濾液に水50mlを加え、30分間攪拌した。数回水を加えて分液を行い、エーテル層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、濃縮し、化学式(132)で示される化合物 27.0gを得た。収率92%。

【0598】

化学式(132)で示される化合物 10gのDMF 50ml溶液を、炭酸水素ナトリウム3.4gのDMF 950ml溶液(不均一溶液)に、室温にて約8時間かけて滴下した。さらに同温度にて12時間反応させ、濾過し、DMFを濃縮し、残渣をイソプロパノール50mlで洗浄した。濾過後、得られた白色粉末をアセトン200mlに溶かし、不溶物を濾去し、濾液を濃縮した。残渣を少量のイソプロパノールで洗浄し、濾過して十分に乾燥した。この白色粉末を昇華し、イソプロパノール400mlで再結晶して、化学式(129)で示されるL-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 2.1g(収率26%)を得た。

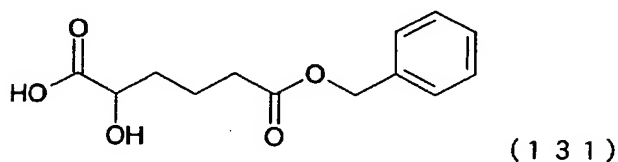
【0599】

【化216】



【0600】

【化217】



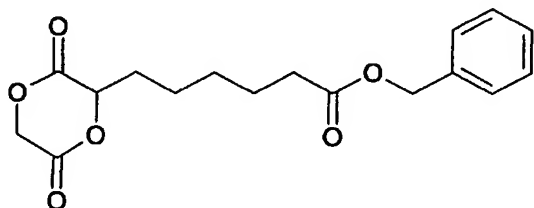
【0601】

【 0 6 0 2 】

化学式(133)で示される3-(5-ベンジルオキシカルボニル)ペンチル-1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオンの合成

【 0 6 0 3 】

【化 2 1 9】



【 0 6 0 4 】

2-アミノセバシン酸 20 gを80%硫酸200 mlに溶解し、70℃に保ちながら、ベンジルアルコール500 gを加えて反応させ、8位のカルボキシル基を保護した化学式(134)で示される化合物を含む粗製物を得た。この粗製物100 gを1N硫酸1400 mlに加え、0~5℃にて攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム37.6 gを含む水溶液100 mlを約3時間にわたって滴下し、30分間攪拌を続けた。さらに、亜硝酸ナトリウム8.0 gを含む水溶液30 mlを約30分間にわたって滴下し、室温にて一晩放置した。エーテルで抽出し、抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮し、残った粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー及び再結晶により精製を行うことで、化学式(135)で示される化合物を得た。この化合物20 gおよびプロモアセチルクロリド14.7 gをエーテル300 mlに溶かし、5℃以下に冷却し、1.1倍モル量のトリエチルアミン7.9 gを含むエーテル溶液50 mlを30分間にわたって滴下した。反応混合物をさらに室温にて6時間攪拌し、濾過し、濾液に水50 mlを加え、30分間攪拌した。数回水を加えて分液を行い、エーテル層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥した後、濃縮し、化学式(136)で示される化合物 25.8 gを得た。収率90%。

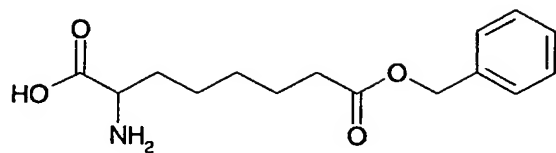
【 0 6 0 5 】

化学式(136)で示される化合物 10gのDMF 50ml溶液を、炭酸水素ナトリウム3.0gのDMF 950ml溶液(不均一溶液)に、室温にて約8時間かけて滴下した。さらに同温度にて12時間反応させ、濾過し、DMFを濃縮し、残渣をイソプロパノール50mlで洗浄した。濾過後、得られた白色粉末をアセトン200mlに溶かし、不溶物を濾去し、濾液を濃縮した。残渣を少量のイソプロパノールで洗浄し、濾過して十分に乾燥した。この白色粉末を昇華し、イソプロパノール400mlで再結晶して、化学式(133)で示される1-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1;4-

シヤウリン-2,5-ジオン 2.0g (収率25%)を得た。

【0606】

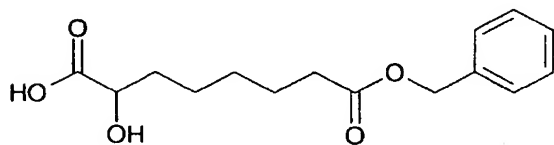
【化220】



(134)

【0607】

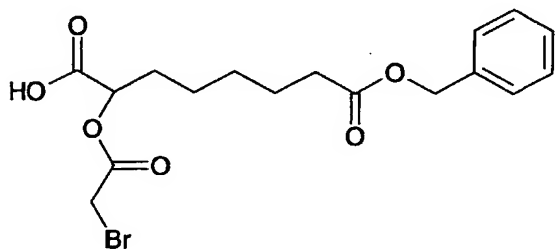
【化221】



(135)

【0608】

【化222】



(136)

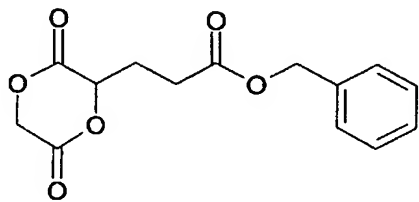
【0609】

(実施例82)

[L-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

【0610】

【化223】



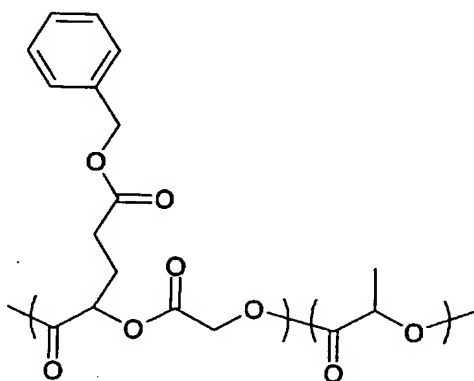
(46)

【0611】

実施例 19 で合成した、 $\text{L-5-}(\text{2-エチルヘキサノイル})\text{-L-1,4-ジオキサネ-2,5-ジオン}$ 、 $0.29\text{ g}$  ( $1.0\text{ mmol}$ )、 $\text{L-ラクチド}$ 、 $1.44\text{ g}$  ( $10.0\text{ mmol}$ )、 $0.01\text{ M}$ のオクチル酸スズ ( $2\text{-エチルヘキサノイル酸スズ}$ ) のトルエン溶液  $4\text{ ml}$  を重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、 $150^\circ\text{C}$  に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを  $1.47\text{ g}$  得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例 6 と同様の条件で NMR 分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式 (137) に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、A ユニット  $6\text{ mol}\%$ 、B ユニット  $94\text{ mol}\%$  であることが確認された。

【 0 6 1 2 】

【化 2 2 4】



**A**

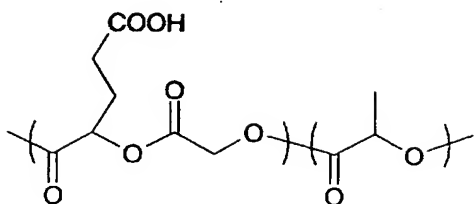
**B**

( 1 3 7 )

【 0 6 1 3 】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 46200$ 、重量平均分子量  $M_w = 61900$  であった。ここで得られた化学式（137）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサン-エタノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒0.22 gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ mのメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.80 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（138）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット6mol%、Dユニット94mol%であることが確認された。

【 0 6 1 4 】



C

D

(138)

【0615】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 38100$ 、重量平均分子量  $M_w = 53700$ であった。

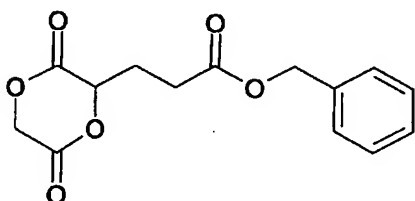
【0616】

（実施例83）

[L-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

【0617】

【化226】

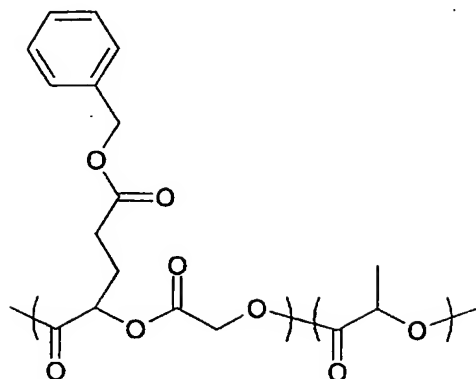


(46)

【0618】

実施例79で合成した L-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.56 g (2.0 mmol)、L-ラクチド 1.44 g (10.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ（2-エチルヘキサン酸スズ）のトルエン溶液 5 ml を重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.70 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(139)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット12 mol%、Bユニット88 mol%であることが確認された。

【0619】



A

B

(139)

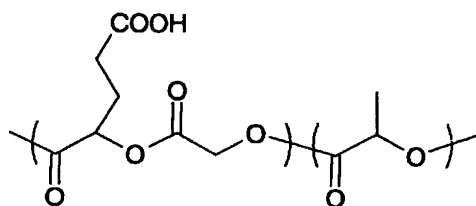
【0620】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 52100$ 、重量平均分子量  $M_w = 66700$  であった。ここで得られた化学式（139）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体

1.00 g をジオキサン-エタノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.68 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（140）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット12 mol%、Dユニット88 mol%であることが確認された。

【0621】

【化228】



C

D

(140)

【0622】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-

GEL SUPREMIUM-10、俗妹、クロロホルム、ホッヘナレン炭素ノにより計測した。その結果、数平均分子量  $M_n = 43700$ 、重量平均分子量  $M_w = 59400$ であった。

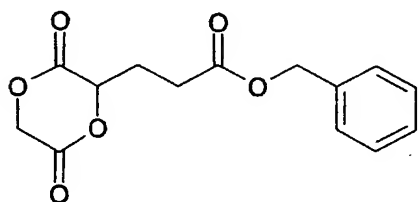
【0623】

(実施例84)

[L-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

【0624】

【化229】



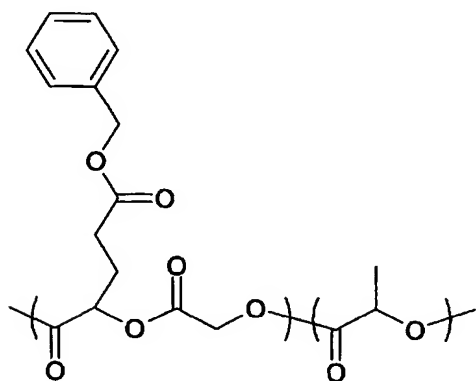
(46)

【0625】

実施例79で合成した L-3-(2-ベンジルオキシカルボニル)エチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 1.11g (4.0 mmol)、L-ラクチド 1.44g (10.0 mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 6ml を重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを2.23g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(141)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット22mol%、Bユニット78mol%であることが確認された。

【0626】

【化230】



A

B

(141)

【0627】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーショ

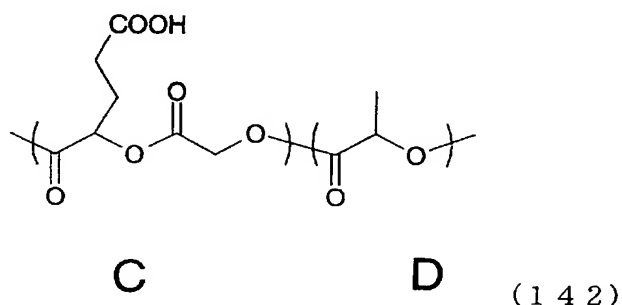
ン・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 47300$ 、重量平均分子量  $M_w = 69100$  であった。

#### 【0628】

ここで得られた化学式（141）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサン-エタノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.58 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（142）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット 22 mol%、Dユニット 78 mol% であることが確認された。

#### 【0629】

##### 【化231】



#### 【0630】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 40400$ 、重量平均分子量  $M_w = 59400$  であった。

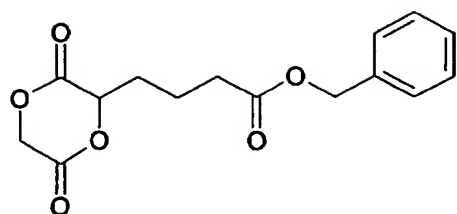
#### 【0631】

##### （実施例85）

[L-3-（3-ベンジルオキシカルボニル）プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

#### 【0632】





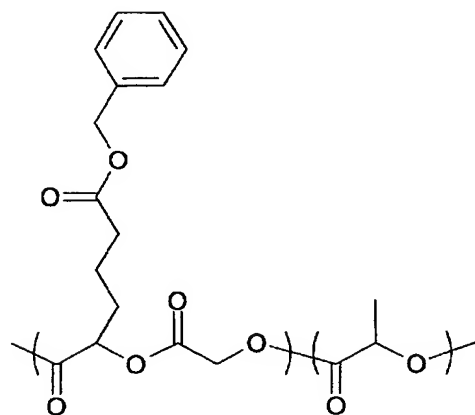
(129)

【0633】

実施例80で合成した L-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 0.58g (2.0mmol)、L-ラクチド 1.44g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 5ml を重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.70g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(143)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット10mol%、Bユニット90mol%であることが確認された。

【0634】

【化233】



A

B

(143)

【0635】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した

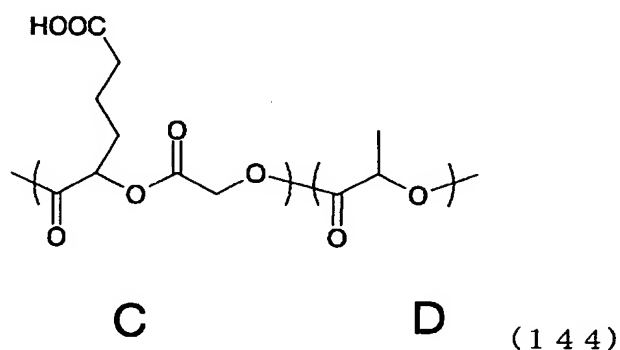
。その初末、数平均分子量  $M_n = 44200$ 、重量平均分子量  $M_w = 64100$  であった。

【0636】

ここで得られた化学式(143)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00g をジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒 100ml に溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒 0.22g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25 $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.73g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(144)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット10mol%、Dユニット90mol%であることが確認された。

【0637】

【化234】



【0638】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 44200$ 、重量平均分子量  $M_w = 64100$  であった。

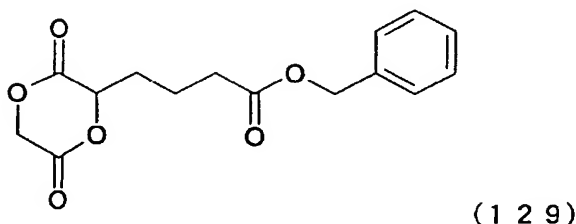
【0639】

(実施例86)

[L-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

【0640】

【化235】

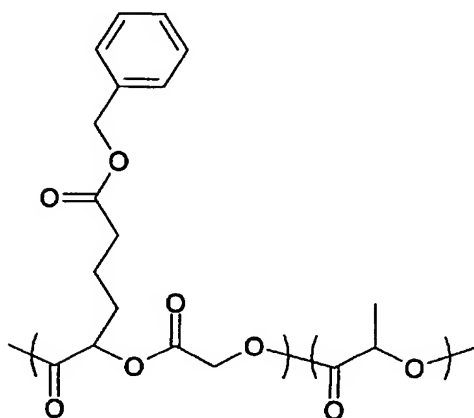


【0641】

実施例80で合成した L-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 1.17 g (4.0 mmol)、L-ラクチド 1.44 g (10.0 mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 6 ml を重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを2.07 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(145)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット18mol%、Bユニット82mol%であることが確認された。

【0642】

【化236】



A

B

(145)

【0643】

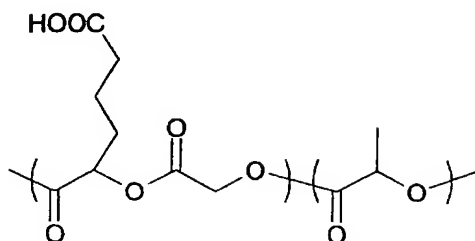
また、得られたポリヒドロキシアリカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GE L Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 49300$ 、重量平均分子量  $M_w = 69100$  であった。

【0644】

ここで得られた化学式(145)で示されるポリヒドロキシアリカノエート共重合体 1.00 g をジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.65 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(146)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアリカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット18mol%、Dユニッ

【0645】

【化237】



C

D

(146)

【0646】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 42300$ 、重量平均分子量  $M_w = 59600$ であった。

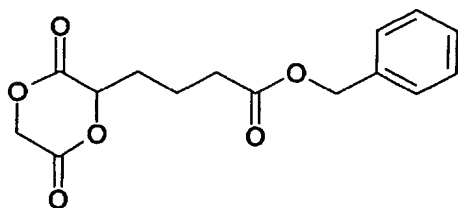
【0647】

（実施例87）

[L-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びマンデリドを用いたポリエステル合成]

【0648】

【化238】



(129)

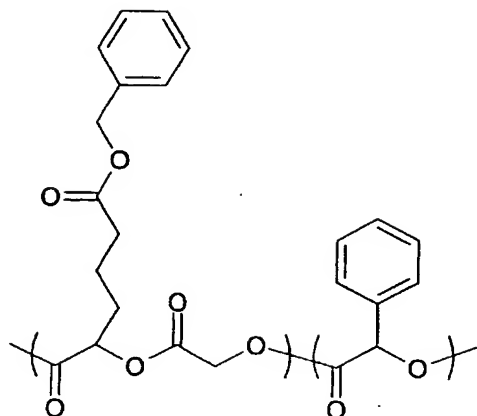
【0649】

実施例80で合成した L-3-(3-ベンジルオキシカルボニル)プロピル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 1.17g (4.0mmol)、マンデリド 2.68g (10.0mmol)、0.01Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 6ml を重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを2.56g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(147)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット22mol%、Bユニット78mol%であることが確認さ

れた。

【0650】

【化239】



A

B

(147)

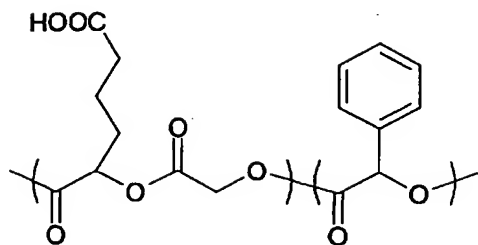
【0651】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 31000$ 、重量平均分子量  $M_w = 56100$ であった。

【0652】

ここで得られた化学式（147）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサノエタノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.71 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（148）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット22mol%、Dユニット78mol%であることが確認された。

【0653】



C

D

(148)

## 【0654】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 27600$ 、重量平均分子量  $M_w = 49400$  であった。

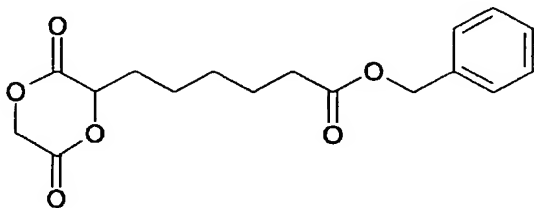
## 【0655】

(実施例88)

[3-(5-ベンジルオキシカルボニル)ペンチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

## 【0656】

【化241】



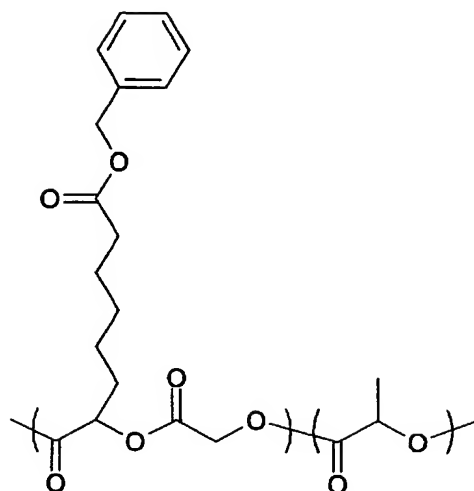
(133)

## 【0657】

実施例81で合成した 3-(5-ベンジルオキシカルボニル)ペンチル-1,4-ジオキサン-2,5-ジオン 1.28 g (4.0 mmol)、L-ラクチド 1.44 g (10.0 mmol)、0.01 M のオクチル酸スズ (2-エチルヘキサン酸スズ) のトルエン溶液 6 ml を重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.71 g 得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(149)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット14 mol%、Bユニット86 mol%であることが確認された。

## 【0658】



A

B

(149)

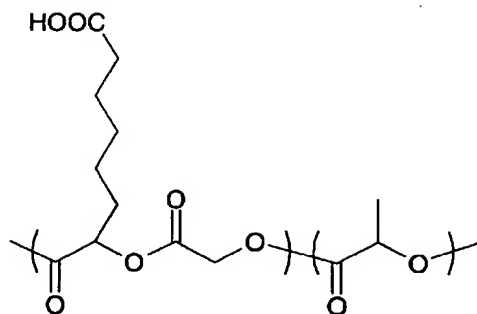
## 【0659】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 22000$ 、重量平均分子量  $M_w = 34300$ であった。

## 【0660】

ここで得られた化学式（149）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.66 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（150）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット 14 mol %、Dユニット 86 mol %であることが確認された。

## 【0661】



C

D

(150)

## 【0662】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 19600$ 、重量平均分子量  $M_w = 29400$ であった。

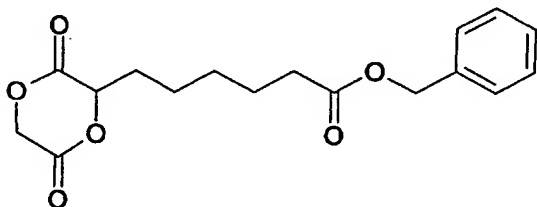
## 【0663】

（実施例89）

[3-(5-ベンジルオキシカルボニル)ペンチル-1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン及びマンデリドを用いたポリエステル合成] ,

## 【0664】

【化244】



(133)

## 【0665】

実施例81で合成した 3-(5-ベンジルオキシカルボニル)ペンチル-1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン 1.28 g (4.0 mmol)、マンデリド 2.68 g (10.0 mmol)、0.01 Mのオクチル酸スズ（2-エチルヘキサン酸スズ）のトルエン溶液 6 ml を重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。2時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.90 g得た。

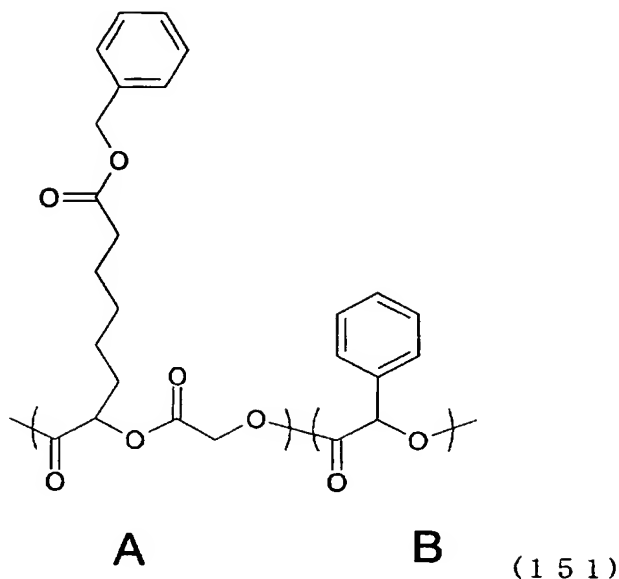
得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(151)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの



前記は、A-ユニット 10 mol %、D-ユニット 90 mol %であることを確認された。

【0666】

【化245】



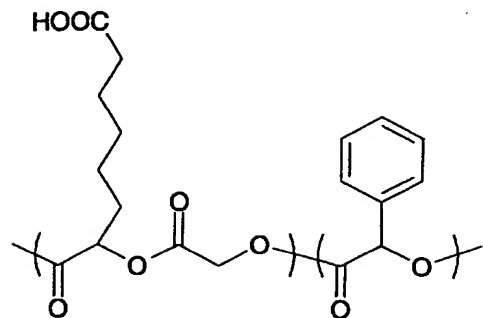
【0667】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 18000$ 、重量平均分子量  $M_w = 31500$ であった。

【0668】

ここで得られた化学式（151）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.70 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（152）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット 16 mol %、Dユニット 84 mol %であることが確認された。

【0669】



C

D

(152)

【0670】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 17600$ 、重量平均分子量  $M_w = 31900$ であった。

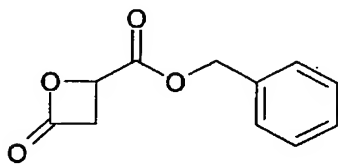
【0671】

（実施例90）

〔β-マロラクトン ベンジルエステル及びL-ラクチドを用いたポリエステル合成〕

【0672】

【化247】

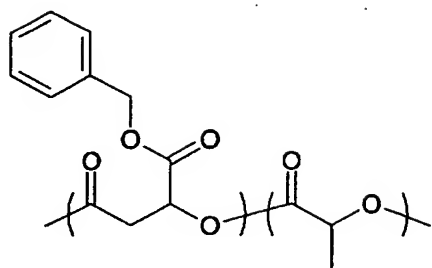


(153)

【0673】

化学式（153）で示されるβ-マロラクトン ベンジルエステルは、米国特許第4265247号と同様の方法により調整した。β-マロラクトン ベンジルエステル 0.82g（4.0mmol）、L-ラクチド 1.44g（10.0mmol）、2Mのジエチル亜鉛のトルエン溶液 28μl、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 11.2mlを重合アンブレに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.09g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（154）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0674】



A

B

(154)

## 【0675】

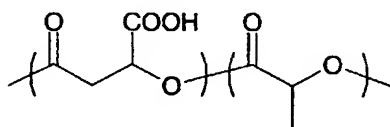
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 8200$ 、重量平均分子量  $M_w = 12500$  であった。

## 【0676】

ここで得られた化学式（154）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.76 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（155）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット 8 mol %、Dユニット 92 mol %であることが確認された。

## 【0677】

【化249】



C

D

(155)

## 【0678】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 7600$ 、重量平均分子量  $M_w = 11800$  であった。

【0680】  
 (実施例91)

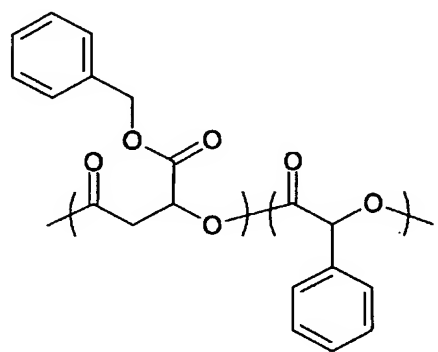
[β-マロラクトン ベンジルエステル及びマンデリドを用いたポリエステル合成]

β-マロラクトン ベンジルエステル 0.82g (4.0mmol)、マンデリド 2.68g (10.0mmol)、2Mのジエチル亜鉛のトルエン溶液 28μl、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 11.2mlを重合アンフルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.27g得た。

得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(156)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0680】

【化250】



A

B

(156)

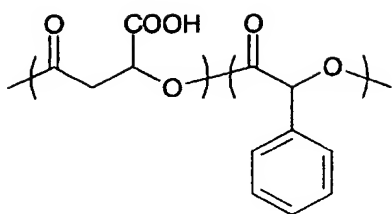
【0681】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6500$ 、重量平均分子量  $M_w = 11200$ であった。

【0682】

ここで得られた化学式(156)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体1.00gをジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒100mlに溶解し、これに5%パラジウム/炭素触媒0.22gを加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25μmのメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.81g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(157)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット8mol%、Dユニット92mol%であることが確認された。

【0683】



C

D

(157)

#### 【0684】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 6400$ 、重量平均分子量  $M_w = 10900$  であった。

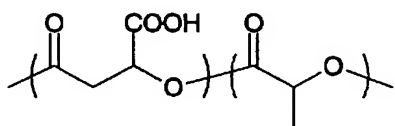
#### 【0685】

（実施例92）

実施例90で合成した化学式（155）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

#### 【0686】

【化252】



C

D

(155)

#### 【0687】

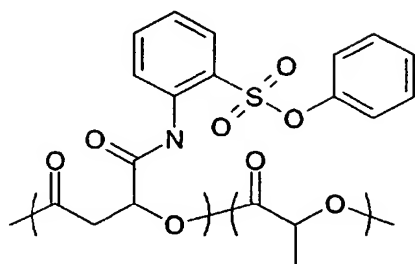
窒素雰囲気下、実施例90で得られた化学式（155）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体（C：8mol%、D：92mol%）で合成したポリマーを0.40g、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル 0.53gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.11mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.36g得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX400；共鳴周波数：400MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）、フーリエ変換赤外吸収（FT-IR）スペクトル（Nicolet AVATAR360FT-IR）により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695\text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658\text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットと

して、下記化学式(150)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0688】

【化253】



E

F

(158)

【0689】

また、化学式(158)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5μ MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1%(w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 7300$ 、重量平均分子量 $M_w = 11500$ であった。

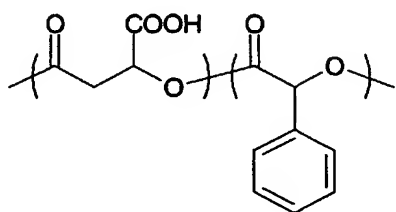
【0690】

(実施例93)

実施例91で合成した化学式(157)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

【0691】

【化254】



C

D

(157)

【0692】

窒素雰囲気下、実施例91で得られた化学式(157)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.18gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル0.63mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.3

と付した。

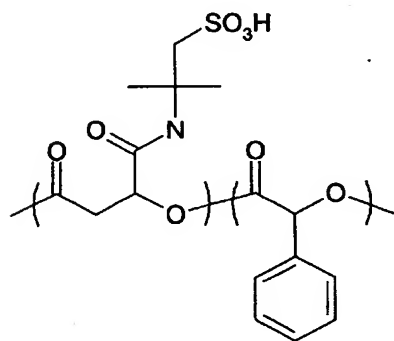
【0693】

得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$  (FT-NMR: Bruker DPX 400; 共鳴周波数: 400 MHz; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DMSO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収 (FT-IR) スペクトル (Nicolet AVATAR 360 FT-IR) により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する  $1695\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに、 $1668\text{ cm}^{-1}$  にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(159)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0694】

【化255】



E

F

(159)

【0695】

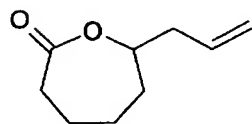
また、化学式(159)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算) により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 6000$ 、重量平均分子量 $M_w = 10400$ であった。

【0696】

(実施例94)

【0697】

【化256】



(160)

【0698】

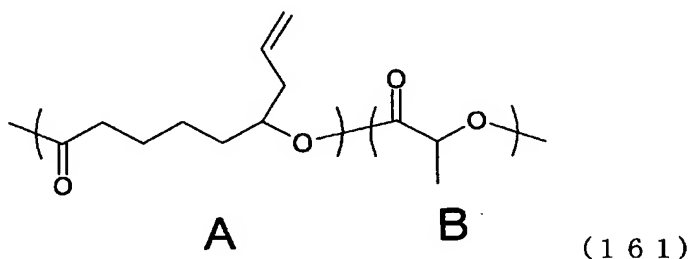
【化学式(160)で示される7-(2-プロペニル)-2-オキセパンオンとL-ラ

ノドを用いたポリエーテル合成]

7-(2-プロペニル)-2-オキセパンオン 0.31 g (2.0 mmol)、L-ラクチド 1.15 g (8.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8mlを重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.09 g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(161)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット11mol%、Bユニット89mol%であることが確認された。

【0699】

【化257】



【0700】

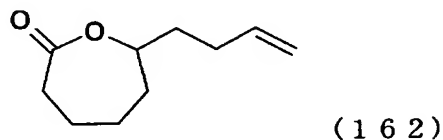
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 56400$ 、重量平均分子量  $M_w = 91400$ であった。

【0701】

(実施例95)

【0702】

【化258】



【0703】

[化学式(162)で示される7-(3-ブテニル)-2-オキセパンオンとL-ラクチドを用いたポリエステル合成]

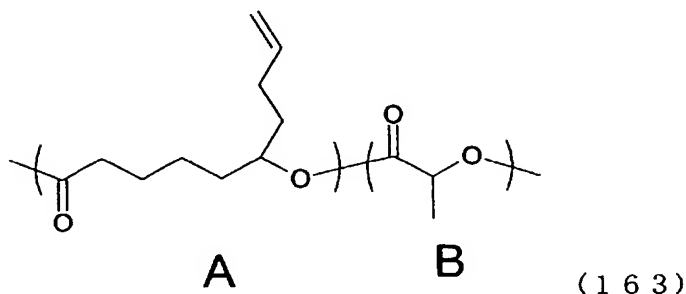
7-(3-ブテニル)-2-オキセパンオン 0.34 g (2.0 mmol)、L-ラクチド 1.15 g (8.0 mmol)、2Mのジ-iso-プロピル亜鉛のトルエン溶液 20  $\mu$ l、0.01Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 8mlを重合アンブルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再



沈殿した。沈殿を回収し、真空乾燥することによりポリマーを1.0gを得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(163)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0704】

【化259】



【0705】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 43500$ 、重量平均分子量  $M_w = 67400$  であった。

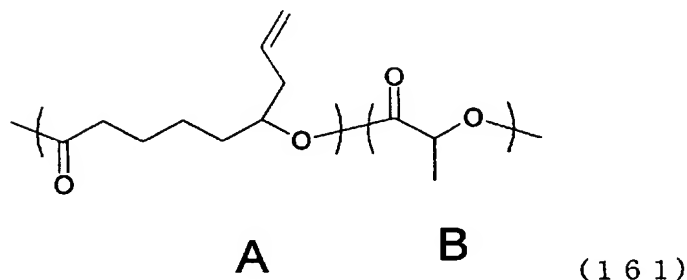
【0706】

(実施例96)

実施例94で合成した化学式(161)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0707】

【化260】



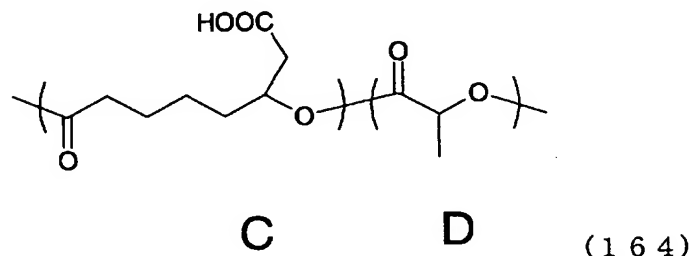
【0708】

実施例94で得られた化学式(161)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A: 11mol%、B: 89mol%) 0.50gをナスフラスコ中に加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.54gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.43gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去

ることにより粗製のポリマーを回収した。次に、メタノール50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.45g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(164)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0709】

【化261】



【0710】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 41300$ 、重量平均分子量  $M_w = 67700$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノール0.7mlを加えて溶解した。これに2mol/Lのトリメチルシリルジアゾメタン-ヘキサン溶液0.5mlを加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール50mlで洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを29mg得た。

【0711】

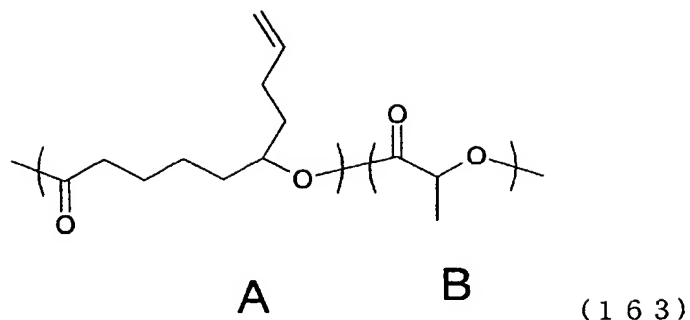
実施例6と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(164)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、11mol%、Dのユニットが、89mol%の共重合体であることが確認された。

【0712】

（実施例97）

実施例95で合成した化学式(163)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートの酸化反応

【0713】

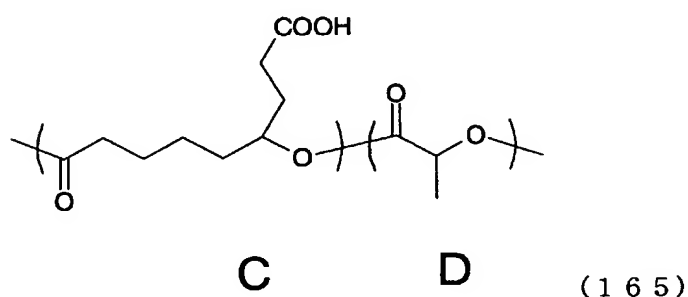


## 【0714】

実施例95で得られた化学式(163)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(A:8mol%、B:92mol%)0.50gをナスフラスコに加え、アセトン30mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸5ml、18-クラウン-6-エーテル0.40gを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム0.32gをゆっくり加えて、氷浴下で2時間攪拌し、更に室温で18時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを60ml加え、更に水45mlを加えた。次に亜硫酸水素ナトリウムを過酸が除去されるまで加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH=1にした。有機層を抽出し、1.0N塩酸で3回洗浄した。有機層を回収した後、溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次に、水50ml、メタノール50mlで洗浄し、更に水50mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.44g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(165)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

## 【0715】

## 【化263】



## 【0716】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 37500$ 、重量平均分子量  $M_w = 59600$  であった。

更に、得られたポリヒドロキシアルカノエートのユニットを算出するため、トリメチルシリルジアゾメタンを用いポリヒドロキシアルカノエートの側鎖末端にあるカルボキシル基をメチルエステル化することで算出を行った。目的物であるポリヒドロキシアルカノエート30mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム2.1ml、メタノー

ル、 $1.33 \text{ ml}$ を加えて溶解した。これに $2.33 \text{ ml}$ のトリクロロフルオロメタンヘキサン溶液 $0.5 \text{ ml}$ を加えて、室温で1時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去した後、ポリマーを回収した。これをメタノール $50 \text{ ml}$ で洗浄後、ポリマーを回収した。減圧乾燥することでポリヒドロキシアルカノエートを $28 \text{ mg}$ 得た。

【0717】

実施例6と同様の方法を用いてNMR分析を行った。その結果、化学式(165)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Cのユニットが、 $8 \text{ mol}\%$ 、Dのユニットが、 $92 \text{ mol}\%$ の共重合体であることが確認された。

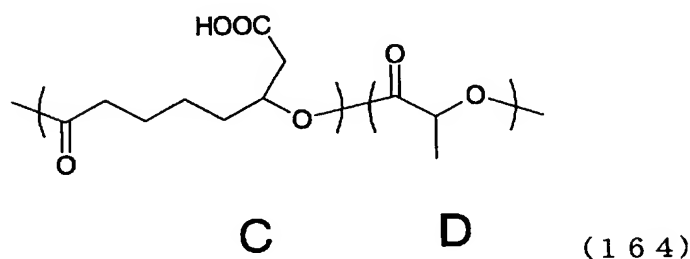
【0718】

(実施例98)

実施例96で合成した化学式(164)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステルとの縮合反応

【0719】

【化264】

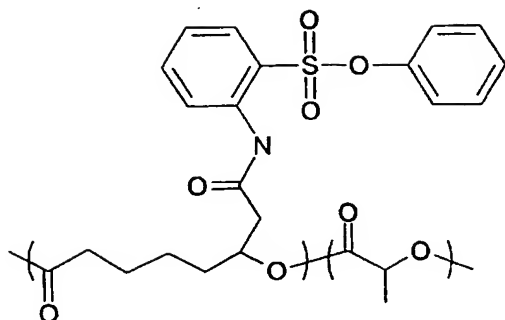


【0720】

窒素雰囲気下、実施例96で得られた化学式(164)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C： $11 \text{ mol}\%$ 、D： $89 \text{ mol}\%$ )で合成したポリマーを $0.40 \text{ g}$ 、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル $0.66 \text{ g}$ を $100 \text{ ml}$ 三口フラスコに入れて、ピリジン $15.0 \text{ ml}$ 加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル $1.38 \text{ ml}$ を加え、 $120^\circ\text{C}$ で6時間加熱した。反応終了後、エタノール $150 \text{ ml}$ に再沈殿して回収した。得られたポリマーを $1 \text{ N}$ 塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを $0.36 \text{ g}$ 得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数:  $400 \text{ MHz}$ ; 測定核種:  $^1\text{H}$ ; 使用溶媒: 重DM SO; 測定温度: 室温)、フーリエ変換-赤外吸収(FT-IR)スペクトル(Nicolet AVATAR360 FT-IR)により分析を行った。IR測定を行った結果、カルボン酸に由来する $1695 \text{ cm}^{-1}$ のピークが減少し、新たに、 $1658 \text{ cm}^{-1}$ にアミド基に由来するピークが見られた。

$^1\text{H-NMR}$ の結果より、2-アミノベンゼンスルホン酸フェニルエステル構造の芳香環に由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(166)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0721】



E

F

(166)

## 【0722】

また、化学式(166)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、11mol%、Fのユニットが、89mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5 $\mu$  MIX ED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n = 41300$ 、重量平均分子量 $M_w = 67700$ であった。

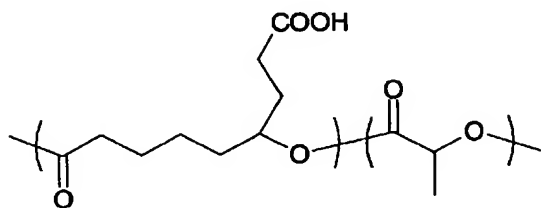
## 【0723】

(実施例99)

実施例97で合成した化学式(165)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエートと2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸との縮合反応

## 【0724】

【化266】



C

D

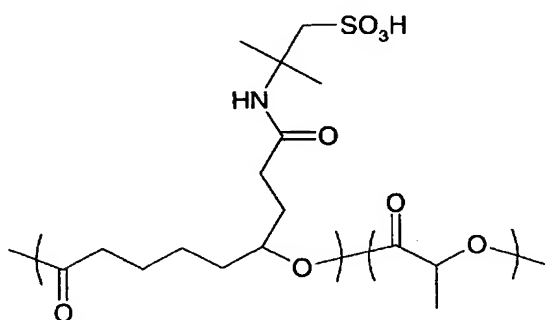
(165)

## 【0725】

窒素雰囲気下、実施例97で得られた化学式(165)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート共重合体(C: 8mol%、D: 92mol%)で合成したポリマーを0.40g、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸 0.30gを100ml三口フラスコに入れて、ピリジン15.0ml加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル1.03mlを加え、120℃で6時間加熱した。反応終了後、エタノール150mlに再沈殿して回収した。得られたポリマーを1N塩酸を用いて1日間洗浄を行った後、1日間水中で攪拌することにより洗浄を行い、減圧乾燥させることでポリマーを0.32g得た。

<sup>1</sup>H-NMRの結果より、2-アミノ-2-メチルプロパンスルホン酸構造のメチレンに由来するピークがシフトしていることから、得られたポリマーは、モノマーユニットとして、下記化学式(167)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【化 2 6 7】



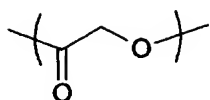
C                      D                      (1 6 7)

また、化学式(167)で示されるポリヒドロキシアルカノエートのユニットの割合は、Eのユニットが、8mol%、Fのユニットが、92mol%の共重合体であることが確認された。得られたポリマーの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソー、カラム; ポリマーラボラトリーズ PLgel 5  $\mu$  MIXED-C、溶媒; DMF/LiBr 0.1% (w/v)、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 37500$ 、重量平均分子量  $M_w = 59600$ であった。

( 实施例 1 0 0 )

グリコリド 11.61g (100.0 mmol)、0.1Mのオクチル酸スズ(2-エチルヘキサン酸スズ)のトルエン溶液 4.0ml、0.1Mのp-tert-ベンジルアルコールのトルエン溶液 4.0mlを重合アンプルに装入し、1時間減圧乾燥、窒素置換を行った後、減圧下にて溶封し、150℃に加熱し、開環重合を行った。10時間後反応を終了し、冷却した。得られたポリマーをクロロホルムに溶解し、溶解に要したクロロホルムの10倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを9.63g得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(178)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。

【0 7 3 0'】



**B** (178)

【0731】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 73000$ 、重量平均分子量  $M_w = 130100$ であった。

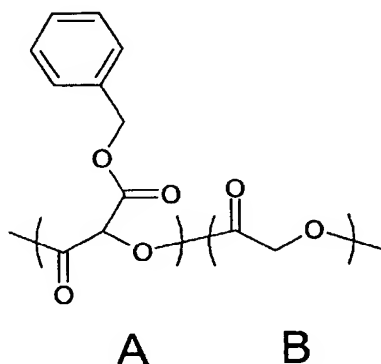
【0732】

（実施例101）

実施例100で得られた化学式（178）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート 2.00 g をナスフラスコ中に加え、THF 100 ml を加えて溶解した。これを窒素雰囲気下に置き、 $-78^{\circ}\text{C}$ にて攪拌した。次に2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液18.9 ml をゆっくり加えて、 $-78^{\circ}\text{C}$ 下で30分間攪拌した。次に、クロロギ酸ベンジルを12.86 g 加えた後、室温で30分間攪拌した。反応終了後、反応液を塩化アンモニウム水溶液400 ml 中に注いだ後、ジクロロメタン200 ml を加えて有機層を抽出した。水100 ml で、3回洗浄した後、有機層を回収した。溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次にTHF 12 ml に溶解し、次に、THF に溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.22 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（179）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット8mol%、Bユニット92mol%であることが確認された。

【0733】

【化269】



**A** **B**

(179)

【0734】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-

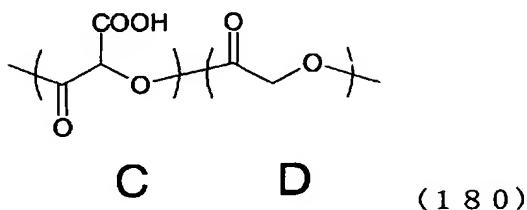
GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリヘプレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 42100$ 、重量平均分子量  $M_w = 85500$ であった。

#### 【0735】

ここで得られた化学式(179)で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサン-エタノール(75:25)の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.60 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(180)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット8mol%、Dユニット92mol%であることが確認された。

#### 【0736】

##### 【化270】



#### 【0737】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 37400$ 、重量平均分子量  $M_w = 78500$ であった。

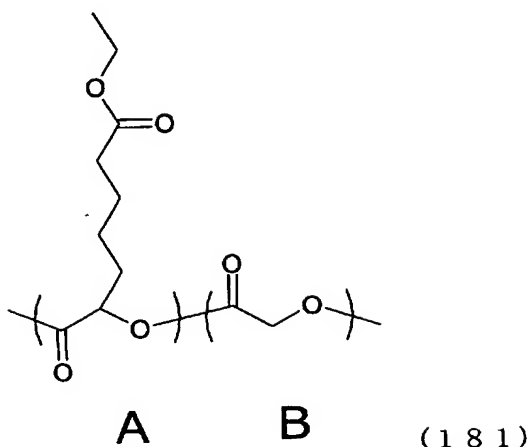
#### 【0738】

##### (実施例102)

実施例100で得られた化学式(178)で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート 2.00 g をナスフラスコ中に加え、THF 100 ml を加えて溶解した。これを窒素雰囲気下に置き、 $-78^{\circ}\text{C}$ にて攪拌した。次に2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液 18.9 ml をゆっくり加えて、 $-78^{\circ}\text{C}$ 下で30分間攪拌した。次に、5-プロモ吉草酸エチルを14.41 g 加えた後、室温で30分間攪拌した。反応終了後、反応液を塩化アンモニウム水溶液 400 ml 中に注いだ後、ジクロロメタン 200 ml を加えて有機層を抽出した。水 100 ml で、3回洗浄した後、有機層を回収した。溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次にTHF 12 ml に溶解し、次に、THFに溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを1.31 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式(181)に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Aユニット9mol%、Bユニット91mol%であることが確認された。

#### 【0739】





## 【0740】

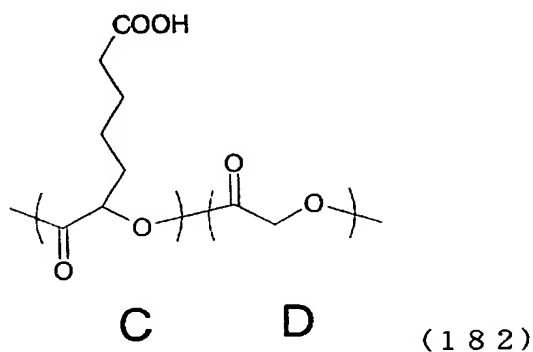
また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 41500$ 、重量平均分子量  $M_w = 93400$  であった。

## 【0741】

ここで得られた化学式（181）で示されるポリヒドロキシアルカノエート共重合体 1.00 g をジオキサン-エタノール（75：25）の混合溶媒 100 ml に溶解し、これに5%パラジウム／炭素触媒 0.22 g を加えて、反応系内を水素で満たし、室温で1日攪拌した。反応終了後、触媒を取り除くために、0.25  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行い、反応溶液を回収した。溶液を濃縮した後、クロロホルムに溶解させた後、その10倍量のメタノール中にて再沈殿を行った。得られたポリマーを回収し、減圧乾燥することでポリマーを0.66 g 得た。得られたポリマーの構造を特定するため、実施例6と同様の条件でNMR分析を行った結果、モノマーユニットとして、下記化学式（182）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Cユニット 9 mol %、Dユニット 91 mol %であることが確認された。

## 【0742】

## 【化272】



【0740】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 35800$ 、重量平均分子量  $M_w = 81600$  であった。

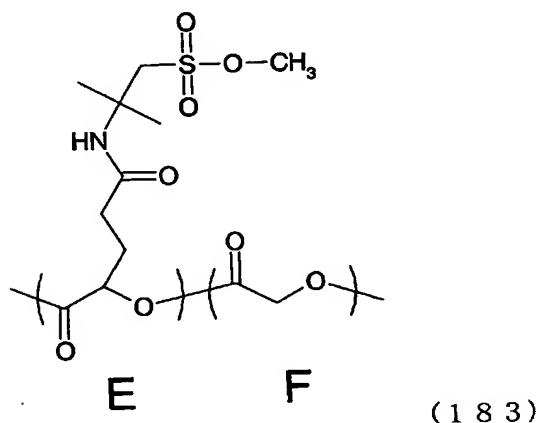
【0744】

（実施例103）

実施例100で得られた化学式（178）で示されるユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート 2.00g をナスフラスコ中に加え、THF 100ml を加えて溶解した。これを窒素雰囲気下に置き、 $-78^{\circ}\text{C}$  にて攪拌した。次に2MのリチウムジイソプロピルアミドのTHF溶液 18.9ml をゆっくり加えて、 $-78^{\circ}\text{C}$  下で30分間攪拌した。次に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸メチルを 16.68g 加えた後、室温で30分間攪拌した。反応終了後、反応液を塩化アンモニウム水溶液 400ml 中に注いだ後、ジクロロメタン 200ml を加えて有機層を抽出した。水 100ml で、3回洗浄した後、有機層を回収した。溶媒留去することで粗製のポリマーを回収した。次にTHF 12ml に溶解し、次に、THF に溶解し、溶解に要したTHFの50倍量のメタノール中に再沈殿した。沈殿を回収し、減圧乾燥することでポリマーを 1.22g 得た。得られたポリマーの構造決定は、 $^1\text{H-NMR}$ （FT-NMR：Bruker DPX400；共鳴周波数：400MHz；測定核種： $^1\text{H}$ ；使用溶媒：重DMSO；測定温度：室温）で行った。その結果、モノマーユニットとして、下記化学式（183）に示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートであることが確認された。また、そのモノマーユニットの割合は、Eユニット 6mol%、Fユニット 94mol% であることが確認された。

【0745】

【化273】



【0746】

また、得られたポリヒドロキシアルカノエートの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC；東ソーHLC-8220、カラム；東ソー TSK-GEL Super HM-H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算）により評価した。その結果、数平均分子量  $M_n = 37400$ 、重量平均分子量  $M_w = 78500$  であった。

【産業上の利用可能性】

【0747】

本発明により、側鎖に反応活性基であるビニル基を分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート、カルボキシル基を分子中に含む新規なポリヒドロキシアルカノエート、

並に、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含む新規なポリヒドロキシャルカノエートおよびその製造方法が提供される。これにより、ビニル基やカルボキシル基を有する新規なポリヒドロキシャルカノエートは、その反応活性基を利用した、機能性官能基の導入ができることから機能性材料への応用展開が可能である。さらには、カルボキシル基や、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含むポリヒドロキシャルカノエートは、熔融加工性に優れ、その親水性により生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての利用が期待できる。

【要約】

【課題】 分子内に反応性官能基を有する新規なポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法、並びにその反応性官能基を有するポリヒドロキシアルカノエートを化学修飾することで新たな機能を持った新規ポリヒドロキシアルカノエート及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 側差にビニル基を有するユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートのビニル基を利用して、カルボキシル基や、アミド基とスルホン酸基を有しているユニットを分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートを誘導する。

【選択図】 なし

0 0 0 0 0 1 0 0 7

19900830

新規登録

5 9 5 0 1 7 8 5 0

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キャノン株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/011000

International filing date: 09 June 2005 (09.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-174788  
Filing date: 11 June 2004 (11.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 September 2005 (01.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**